

## 明細書

## 配線構造およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、多層配線の配線構造とその製造方法に関し、特に、シリコン酸化膜よりも低誘電率な膜を層間絶縁膜に用いた溝配線（ダマシン配線）構造で構成される多層配線の配線構造とその製造方法に関する。

## 背景技術

本発明に関する現時点での技術水準をより十分に説明する目的で、本願で引用され或いは特定される特許、特許出願、特許公報、科学論文等の全てを、ここに、参照することでそれらの全ての説明を組入れる。

従来、半導体高集積回路（LSI）の導電材料には、アルミニウム（Al）またはAl合金が広く用いられてきた。また、配線間および配線層間の絶縁膜にはシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>膜）が広く用いられてきた。

そして、LSIの製造方法の微細化の進行に伴い、配線における信号伝送の遅延を抑制あるいは低減する必要が生じてきた。このために、配線の低抵抗化として導電材料に銅（Cu）が使用されるようになってきた。

さらに、配線間の寄生容量の低減化として、配線間および配線層間の絶縁膜に誘電率の低い有機物や気孔を含んだシリコン酸化膜が使用されるようになってきた。

しかし、Cuを主成分とする配線においては、シリコン（Si）やシリコン酸化膜をはじめとする絶縁膜中におけるCuの拡散がAlよりも速いことが知られている。このことから、トランジスタをはじめとする半導体素子部へのCuの侵入および配線間の絶縁耐圧劣化等を防いで、半導体素子信頼性を確保するために、Cuの周囲に拡散を防止する拡散防止（バリア）膜を形成することが必要となる。

このCuを用いたダマシン配線構造の形成においては、工程の簡略化とプロ

セスコストダウンが必要とされている。そして、デュアルダマシン配線の実用化や、デュアルハードマスクを用いた低誘電率層間絶縁膜の加工法の提案などがなされている。

上述した多層配線構造は、例えば、特開2002-118169号公報（図4）及び特開2001-007204号公報（図3）に開示されている。

次に、以下、図面を参照して従来のダマシン配線について説明する。まず、第1の従来例の酸化膜デュアルダマシンについて説明する。

図1Aに示すように、半導体素子が形成された基板上（図示略）のSiN膜801上に、SiO<sub>2</sub>膜802、Cu膜803、Ta/TaN膜804、からなる下層配線を形成し、その上にSiN膜805、SiO<sub>2</sub>膜806、SiON膜807、SiO<sub>2</sub>膜808、がこの順に形成されている。

次いで、図1Bに示すように、フォトリジストと反応性イオンエッチングを用いて、デュアルダマシン溝809を形成する。

この時のデュアルダマシン配線溝の形成方法としては、ビアファーストプロセスとトレンチファーストプロセスとが周知である。ビアファーストプロセスは、ビアを先に開口し、開口したビア上面にフォトリジストを塗布して溝パターンを形成するプロセスである。トレンチファーストプロセスは、溝を先に開口し、開口した溝上面にフォトリジストを塗布してビアパターンを形成するプロセスである。

次いで、図1Cに示すように、全面に、厚さ30nmのTa/TaN膜810をPVD法（Physical Vapor Deposition法）を用いて堆積する。そして、そのまま大気暴露することなくスパッタリング法を用いて厚さ100nmのCuシード層を堆積する。次いで電界メッキ法を用いてCuを堆積する。200℃～400℃程度の温度で5～30分程度熱処理を行い、Cu埋め込み811を形成する。

次いで図1Dに示すように、CMP法（Chemical Mechanical Polishing法）を行い余剰なCuを研磨により除去し（Cu-CMP）、第2のCu配線812を形成する。

これらダマシンプロセスに用いられる導体バリア層には、比較的高融点であ

るチタン (T i)、タンタル (T a)、などの金属およびその窒化物、またはそれらを積層したものが用いられる。この理由は、これらのバリア層に用いられるC uの拡散防止能力が高いこと、下地となる絶縁物およびC u配線部との密着性が良いこと、プロセス上の熱的安定性等である。

これらの構造を有する第1の従来例においては、L S Iの縮小に伴い、配線幅、ビアホール径共に0.1  $\mu$ m以下の微細配線となる。特に微細化に伴う配線間容量の増大は、配線遅延、クロストーク増大、消費電力の増大などを招く深刻な問題となりつつある。そのため、層間絶縁膜S i O<sub>2</sub>を低誘電率な材料に置き換えることによる配線間容量の低減が求められていた。

このようにして製造される半導体装置は、以下のような課題を有していた。第1の従来例では、C u配線を形成する際の側面および配線底を、C uの拡散耐性を有するバリアメタル膜で覆う。これにより、絶縁膜中へのC uの拡散を防ぎ、高信頼性な配線が得られることを示した。

従来から用いられているバリアメタル膜に用いられる材料の多くは、前述のようにスパッタリング法に代表されるP V D法によって、成膜されてきた。

しかしながら、半導体素子の微細化にともなう配線溝幅およびビアホール径の縮小によって、配線側面および配線底、およびビアホール側面およびビアホール底に、均等な厚さでバリアメタルを堆積することが困難となってきた。すなわち、P V D法以外でのバリアメタル層の形成が望まれていた。

この問題に対して、当該技術分野における一般的な解決策としては、バリアメタルの成膜をC V D法 (Chemical Vapor Deposition 法)、あるいはA L C V D (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition) 法などで成膜を行うことである。これにより、バリアメタル層のカバレッジを改善し、微細な配線溝やビアホールに対しても均一にバリアメタルを成膜できる手法が用いられている。これらの成膜方法を用いることで、高品質なバリアメタル膜を均一に配線溝、およびビアホールに堆積することができる。

一方、層間絶縁膜へ多孔質低誘電率膜の導入が進められている。これは半導体素子に多層配線を用いることで高速かつ低電力で接続するために、微細化だ

けでなく、層間絶縁膜の低誘電率化が有効であり、これら双方を両立することが求められていたためである。

配線間の実効的な容量を低減するために、層間絶縁膜（この場合シリコン酸化膜（ $k=4.2$ ））の低誘電率化が必要とされていた。低誘電率膜は、例えばHSQ（水素シルセスキオキサン（Hydrogen Silsesquioxane））膜、MSQ（メチルシルセスキオキサン（Methyl Silsesquioxane））膜、CDO（カーボンドープトオキサイド（Carbon doped oxide））あるいはそれらを多孔質にした膜などである。そして、回転塗布法やCVD法などにより形成される。

これらの低誘電率膜は低密度であることが特徴であり、中には1 nm以上の気孔を有する場合もある。これら低誘電率膜中に配線溝、あるいはビアホールを形成し金属配線を埋め込んで配線を形成する場合には、配線溝、あるいはビアホールの側面からは、容易に液体や気体や異種金属などが絶縁膜内部に浸透するという問題を有している。

このような多孔質絶縁膜に埋め込み金属配線を形成する場合、重要な問題点を生じる。

第一に、側面に露出した気孔は凹凸を形成するため、バリア金属の不連続などを招き、それによってCuの拡散を生じ、多孔質絶縁膜の絶縁信頼性を劣化させる問題を有していた。

第二に、前述の例えばCVD法のような気体からの反応を利用する方法を用いて導電性バリア金属を堆積する場合に、気体原料が容易に配線溝、あるいはビアホールの側面から多孔質絶縁膜内部に進入し、本来溝、あるいはビアホール側面に形成されるはずのバリア金属層が絶縁膜内部にも析出することとなり、配線間リーク電流や絶縁耐性および信頼性を劣化させるという問題を有していた。

第三に、低誘電率膜が多孔性を有する場合に、配線溝、あるいはビアホールの側面からは、容易に外部からの水分や気体や異種金属などが絶縁膜内部に浸透し、多孔質絶縁膜の絶縁信頼性を劣化させるという問題を有していた。

このような課題に対して、従来の技術では多孔質絶縁膜の側面を絶縁膜で保護（バリア）するような技術が検討されているが、以下それら従来技術の問題

点について図2 A乃至図2 Fを参照して詳しく説明する。

多孔質絶縁膜の側面を非多孔質絶縁膜で保護する技術（図2 A参照）を用いた半導体装置は以下のような課題を有していた。

（1）第一に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁膜を形成する場合に、側面を覆う絶縁膜に無機物を用いた場合には、無機物の比誘電率は一般的に4.0前後であり、多孔質絶縁膜と比較して大きい。そのため、比誘電率の高い材料を用いただけでは配線間容量を増大させてしまう問題を有していた（図2 B参照）。このような問題点を有する代表的な技術文献としては、例えば特開2002-64140などが挙げられる。配線間容量を増加させることなく、多孔質絶縁膜の側面を保護できる技術が求められていた。

（2）第二に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁膜を形成する場合に、低誘電率な有機物の形成が困難であった。一般に有機物は回転塗布法により基板上に形成される場合が多いが、例えば特開2001-332543に記載のポリイミドなどの技術や、特開2003-347290に記載の有機物などでは、配線溝あるいはビアホールの側面に10nm厚程度の有機物をカバレッジ良く均一に形成することが困難であった（図2 C参照）。そのため、配線間容量を増加させることのない有機物を、配線溝あるいはビアホールの側面に10nm厚以下で均一に形成する技術が求められていた。

（3）第三に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁膜を形成する場合に、側面のみに有機物を形成し、かつ微細な配線形状を制御性高く形成することが難しいという問題を有していた。例えば、特開2004-6748に記載の技術では、下層配線との接続を確保する際に、多孔質膜がダメージを受ける、あるいは有機物が反応性イオンエッチング中に消去されてしまう（図2 D参照）などの問題を有しており、実際に100nm幅以下の微細配線の側面に適用することは非常に困難であった。そのため、極微細配線において配線形状を制御性高く形成し、かつ多孔質絶縁膜の側面を絶縁膜で十分に保護できる技術が求められていた。

（4）第四に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁膜を形成する場合に、多孔質絶縁膜の側面を十分保護しようとする、側面だけでなく配線溝の底部に絶縁膜が形成されてしまうため、配線断面積が減少し、配線抵抗が上昇してしまう問題を

有していた（図 2 E 参照）。このような問題点を有する代表的な技術文献としては、例えば特許第 0 0 3 3 2 3 0 0 5 号に記載の技術や、特許第 2 0 0 3 - 6 6 8 8 5 0 号などに記載の技術が挙げられる。そのため、配線、あるいはビアホールの側面のみに制御性高く絶縁膜を形成できる技術が求められていた。

（５）第五に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁膜を形成する場合に、側面を覆う絶縁膜に、例えば特開 2 0 0 0 - 1 7 4 0 1 9 に記載のフルオロカーボン膜等を用いた場合には膜内からの脱ガスの発生により、金属配線と多孔質膜との密着性が低下するという問題を有していた（図 2 F 参照）。そのため、金属配線と多孔質絶縁膜との密着性を低下させることなく、多孔質絶縁膜の側面を保護できる技術が求められていた。

#### 発明の開示

したがって、本発明の目的は、銅を主成分とする微細な金属配線を多孔質絶縁膜内部に形成する際に、金属配線の側面を絶縁性バリア層で覆うことで、多孔質絶縁膜内部への Cu の拡散を防ぎ、配線間のリーク電流を低く保ち、絶縁信頼性を高く保ち、高い信頼性の高集積回路となる金属配線構造とその製造方法を提供することにある。

本発明の第一の側面は、半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成された配線溝およびビアホールに金属を充填して形成された少なくとも 1 つの金属配線および少なくとも 1 つの金属接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の配線構造において、少なくとも 1 つの前記単位配線構造において、前記金属配線および前記金属接続プラグの少なくとも 1 方と層間絶縁膜との間に、有機物を含む絶縁性バリア層が挿入されて、前記金属配線および前記金属接続プラグの少なくとも 1 方の側面の少なくとも一部が前記絶縁性バリア層で覆われている配線構造を提供することにある。

前記絶縁性バリア層は、更にシリコン原子を含んでもよい。

前記金属は銅であり、前記金属配線は銅配線であり、前記金属接続プラグは銅接続プラグであってもよい。

前記銅配線及び前記銅接続プラグの少なくとも 1 方の上に、第 1 の絶縁膜と

多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜が順次積層された層間絶縁膜が形成され、前記第1の絶縁膜と前記多孔質絶縁膜と前記第2の絶縁膜を貫通して形成される配線溝及びビアホールの少なくとも1方の側面の少なくとも一部が、前記有機物を含む前記絶縁性バリア層で覆われており、かつ前記有機物の炭素含有量が前記第1の絶縁膜および前記第2の絶縁膜よりも多いことが好ましい。

前記銅配線上に、第1の絶縁膜と第3の絶縁膜と第4の絶縁膜と多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜が順次積層された層間絶縁膜が形成され、少なくとも前記第2の絶縁膜と前記多孔質絶縁膜とを貫通して形成される配線溝の側面、および前記第4の絶縁膜とビア層間絶縁膜と前記第1の絶縁膜とを貫通して形成されるビアホールの側面の少なくとも1部が、前記有機物を含む前記絶縁性バリア層で覆われており、かつ前記有機物の炭素含有量が前記第1の絶縁膜および前記第2の絶縁膜および前記第4の絶縁膜よりも多いことが好ましい。前記絶縁性バリア層は、更にシリコン原子を含んでもよい。前記有機物を含む絶縁性バリア層が、前記第1の絶縁膜、および前記第2の絶縁膜、および前記第4の絶縁膜よりも少ない範囲内でシリコン原子を含有することが好ましい。

前記多孔質絶縁膜が比誘電率3.0以下の多孔質膜であることが好ましい。

前記第3の絶縁膜と前記第4の絶縁膜とが同一の材料からなることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁バリア層が、Si-O結合を含む有機物であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁バリア層が、1atm%~10atm%の範囲内でシリコンを含む有機物であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁性バリア層が、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第1の絶縁膜がSiCN膜であり、前記第2の絶縁膜がSiO<sub>2</sub>膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質SiOCH膜であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第1の絶縁膜がSiCN膜であり、前記第2の絶縁膜がSiO

$\text{SiO}_2$ 膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質 $\text{SiOCH}$ 膜であり、前記第3の絶縁膜が多孔質 $\text{SiOCH}$ 膜であり、前記第4の絶縁膜が $\text{SiO}_2$ 膜であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第1の絶縁膜が $\text{SiCN}$ 膜であり、前記第2の絶縁膜が $\text{SiO}_2$ 膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質 $\text{SiOCH}$ 膜であり、前記第3の絶縁膜が非多孔質 $\text{SiOCH}$ 膜であり、前記第4の絶縁膜が $\text{SiO}_2$ 膜であることが好ましい。

前記有機物を含む絶縁性バリア層が、炭素、シリコン、有機物からなることが好ましい。

前記第1の絶縁膜と前記第2の絶縁膜とが、いずれも同一材料であることが好ましい。

前記第1の絶縁膜と第2の絶縁膜とが、いずれも同一材料であり、かつ $\text{SiCN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiCNH}$ 、 $\text{SiCH}$ 、 $\text{SiOCH}$ 、のいずれか一つからなることが好ましい。

本発明の第二の側面は、半導体基板上の絶縁膜に形成される多層配線の配線構造において、多孔質絶縁膜と、前記多孔質絶縁膜上に設けられた第2の絶縁膜とを貫通して形成された $\text{Cu}$ を主成分とする金属配線と、前記第2の絶縁膜上に形成された第1の絶縁膜と、からなる配線構造において、前記第1の絶縁膜と前記第2の絶縁膜とが同一の材料から形成される配線構造を提供することである。

前記第1の絶縁膜と前記第2の絶縁膜とを構成する前記同一材料は、シリコン炭化物を主成分とする材料およびシリコン窒化物を主成分とする材料およびシリコン炭窒化物を主成分とする材料のいずれか一つからなることが好ましい。

本発明の第三の側面は、半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成される配線溝およびビアホールに銅を主成分とする金属配線を充填して形成された配線および接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の製造方法において、銅配線あるいは銅接続プラグ上に直接接する第1の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜上に設けられた多孔質絶縁膜を形成する工程と、および前記



多孔質絶縁膜上に設けられた第2の絶縁膜とを形成する工程と、前記第2の絶縁膜、および多孔質絶縁膜に配線溝もしくはビアホールを形成する工程と、前記配線溝もしくはビアホールにより区画された配線構造の上面、側面、底面に有機物を含む絶縁性バリア層を形成する工程と、前記有機物を含む絶縁性バリア層をエッチバックして前記配線構造の上面、および底面部の絶縁性バリア層を除去する工程と、前記第1の絶縁膜を除去する工程と、前記配線構造溝、もしくはビアホールに金属膜を埋設する工程とを含む多層配線の製造方法を提供することである。

前記有機物を含む絶縁性バリア層は、プラズマ重合法によって形成されることが好ましい。

本発明の第四の側面は、半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成される配線溝およびビアホールに銅を主成分とする金属配線を充填して形成された配線および接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の製造方法において、銅配線上に第1の絶縁膜と第3の絶縁膜と第4の絶縁膜と多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜を順次積層して形成する工程と、前記多孔質絶縁膜および第2の絶縁膜に配線溝を形成する工程と、第3の絶縁膜と第4の絶縁膜にビアホールを形成する工程と、前記配線溝およびビアホールにより区画された配線構造の上面、側面、底面に有機物を含む絶縁性バリア層を形成する工程と、前記有機物を含む絶縁性バリア層をエッチバックして、前記配線構造の上面、および底面の絶縁性バリア層を除去する工程と、前記配線構造におけるビアホールの底面の第1の絶縁膜を除去する工程と、前記配線溝、およびビアホールに金属膜を埋設する工程とを含む多層配線の製造方法を提供することである。

前記有機物を含む絶縁性バリア層は、プラズマ重合法によって形成されることが好ましい。

上述した（多層）配線構造および配線構造の形成方法からなる本発明を適用することで、以下のように技術の改善がなされる。

（1）第一に、多孔質絶縁膜に形成された微細な配線溝、もしくはビアホールを充填する銅埋め込み配線構造において、有機物を含む絶縁性バリア層で多孔質絶縁膜の側面を覆うことによって、高い配線間絶縁特性、および絶縁信頼

性を有する多層配線が得られるようになる。

(2) 第二に、配線の側面を覆う絶縁性バリア層において、組成を制御し、第1の絶縁膜および第2の絶縁膜および第4の絶縁膜よりも少ない範囲内でシリコンを含有し、かつ炭素を多く含有することで、反応性イオンエッチングを用いた場合の配線溝加工性を向上し、側面のみに均一な絶縁性バリア層を容易に形成することができるようになる。その結果、対Cu拡散防止性を向上させ、高い絶縁耐圧信頼性を有する多層配線が得られるようになる。

(3) 第三に、多孔質絶縁膜の側面を絶縁性バリア層で覆うことで多孔質絶縁膜と金属配線との密着性を高く保つことができるようになる。その結果、Cu配線のエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションに対して高い耐性を有する多層配線が得られるようになる。

(4) 第四に、多孔質絶縁膜の側面に絶縁性バリア層を形成する場合に、プラズマ重合法を用いることで、膜厚10nm以下の極薄の有機物からなる絶縁性バリア層をカバレッジ良く容易に形成できるようになる。その結果、配線間の実効的な容量の増加を防ぎ、配線性能と配線絶縁信頼性の両立をすることができるようになる。

(5) 第五に、多孔質絶縁膜の側面を絶縁性バリア層で覆うことで、多孔質絶縁膜内部への気体原料の侵入を抑制できるようになるため、0.1 $\mu$ m以下の微細配線においてもCVDあるいはALCVD法などを用いて、高品質なバリアメタル膜を均一に堆積できるようになる。

(6) 第六に、第1の絶縁膜および第2の絶縁膜を同一の材料とすることで、配線間のリーク電流を更に低減し、ひいては高い配線間絶縁特性を有する多層配線が得られるようになる。

以上、本発明により、低誘電率の多孔質絶縁材料を用いたダマシン配線構造が容易に形成できるようになり、量産製造に十分に適用できるようになる。そして、微細構造、高い性能、高い信頼性を有する多層配線構造の製造が容易になる。

図 1 A乃至図 1 Dは、第 1 の従来の半導体装置の製造方法における一連の工程を示す部分縦断面図である。

図 2 A乃至図 2 Fは、従来の半導体装置の課題を説明する半導体装置の部分縦断面図である。

図 3 A乃至図 3 Fは、本発明の第 1 の実施の形態による半導体装置の製造方法における一連の各工程を示す部分縦断面図である。

図 4 Aは、本発明の第 1 の実施の形態による半導体装置の絶縁性バリア層のエッチングを示す部分縦断面図である。

図 4 Bは、図 4 Aに示す絶縁性バリア層のエッチング工程に関する、膜内炭素含有量と Y 方向エッチングレートとの関係を示す図である。

図 4 Cは、図 4 Aに示す絶縁性バリア層のエッチング工程に関する、膜内シリコン含有量と X 方向エッチングレートとの関係を示す図である。

図 4 Dは、図 4 Aに示すキャップ膜のエッチング工程に関する、膜内炭素含有量とエッチングレートとの関係を示す図である。

図 5 A乃至図 5 Iは、本発明の第 2 の実施の形態による半導体装置の製造方法における一連の工程を示す部分縦断面図である。

図 6 Aは、本発明の第 2 の実施の形態による半導体装置の絶縁性バリア層のエッチングを示す部分縦断面図である。

図 6 Bは、図 6 Aに示す絶縁性バリア層のエッチング工程に関する、膜内炭素含有量と Y 方向エッチングレートとの関係を示す図である。

図 6 Cは、図 6 Aに示す絶縁性バリア層のエッチング工程に関する、膜内シリコン含有量と X 方向エッチングレートとの関係を示す図である。

図 6 Dは、図 6 Aに示すキャップ膜のエッチング工程に関する、膜内炭素含有量とエッチングレートとの関係を示す図である。

図 7 Aは、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 5 I に示す半導体装置の変更例を示す部分縦断面図である。

図 7 Bは、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 7 A に示す半導体装置の変更例を示す部分縦断面図である。

図 7 Cは、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 7 A に

示す半導体装置の更なる変更例を示す部分縦断面図である。

図 7 D は、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 5 I に示す半導体装置の更なる変更例を示す部分縦断面図である。

図 7 E は、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 7 B に示す半導体装置の更なる変更例を示す部分縦断面図である。

図 7 F は、本発明の第 3 の実施の形態による半導体装置であって、図 7 B に示す半導体装置の更なる変更例を示す部分縦断面図である。

図 8 A 乃至図 8 F は、本発明の第 4 の実施の形態による半導体装置の製造方法における一連の各工程を示す部分縦断面図である。

図 9 A 乃至図 9 F は、本発明の第 5 の実施の形態による半導体装置の製造方法における一連の各工程を示す部分縦断面図である。

図 10 A は、本発明の第 6 の実施の形態による半導体装置のリーク電流測定のための第一のサンプルの断面構造を示す模式図である。

図 10 B は、本発明の第 6 の実施の形態による半導体装置のリーク電流測定のための第二のサンプルの断面構造を示す模式図である。

図 10 C は、本発明の第 6 の実施の形態による半導体装置のリーク電流測定のための第三のサンプルの断面構造を示す模式図である。

図 11 は、本発明の第 6 の実施の形態による半導体装置の図 10 A 乃至図 10 C に示す第一乃至第三のサンプルのリーク電流測定結果を示す図である。

図 12 A 乃至図 12 D は、第一の比較例における半導体装置の製造方法における一連の各工程を示す部分縦断面図である。

図 13 は、各配線構造の初期絶縁耐圧を比較した結果を示す図である。

図 14 は、配線間の TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown) 試験結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態を図面により詳細に説明する。

(第 1 の実施形態)

まず、本発明の第 1 の実施形態の配線構造について説明する。図 3 A 乃至図

3 Fは、本発明の第1の実施の形態による半導体装置の製造方法における一連の各工程を示す部分縦断面図である。

図3 Aに示すように、本発明の第1の実施形態の配線構造では、半導体素子が形成された基板上（図示略）に第4の絶縁膜であるエッチストップ膜401上に、多孔質絶縁膜402、第2の絶縁膜であるハードマスク膜403、絶縁性バリア層406、バリアメタル膜405に囲まれた第1のCu配線404、からなるCu配線構造が形成されている。

さらに、第1の絶縁膜407を形成する。さらに、第1の絶縁膜407の上に第3の絶縁膜であるピア層間絶縁膜408を積層し、ピア層間絶縁膜408上に第4の絶縁膜409を堆積し、第4の絶縁膜409の上に多孔質絶縁膜410を堆積し、多孔質絶縁膜410の上に第2の絶縁膜411を形成する。

この時、第1の絶縁膜407はCu配線の酸化を防ぐキャップ膜の役割を有し、少なくとも一層以上の炭化シリコン、あるいはそれらの化合物、あるいはそれらの化合物に炭素、水素を含有する有機化合物、あるいはそれらを積層した化合物などであり、場合によっては酸素を含有していても良い。例えば、SiC、SiCN、SiNH、SiCNHなどである。

第4の絶縁膜401および409は、エッチストップ膜の役割を果たす、例えばSiO<sub>2</sub>膜やSiC膜、SiCN膜、SiOCH膜である。

第2の絶縁膜403および411はエッチング時およびCu-CMP時に多孔質絶縁膜を保護するハードマスク膜の役割を果たす、例えばSiO<sub>2</sub>膜やSiC膜、SiCN膜、SiOCH膜である。

以後の説明ではそれぞれの膜の役割から、第1の絶縁膜をキャップ膜、第4の絶縁膜をエッチストップ膜、第2の絶縁膜をハードマスク膜と表記する。

絶縁性バリア層406としては、有機物からなる層、シリコンおよび炭素および有機物からなる層、Si-O結合を含む有機物からなる層、シリコンを1～10atm%の範囲で含む有機物からなる層、などであり、例えばプラズマCVD法あるいはDVS-BCBを原料にプラズマ重合法で成膜した有機膜、例えばBCB（ベンゾシクロブテン；以後BCBという）などでも良い。詳しくは図3 Cを参照して後述する。尚、ここで示した化学式は必ずしも化学組成

比を反映しているわけではない。

また、多孔質絶縁膜 402 および 410 は少なくとも一層以上の低誘電率多孔質膜、例えば、比誘電率が 2.0 ~ 3.0 である膜が好ましい。HSQ (ハイドロゲンシルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)) 膜 (例えば、Type 12<sup>TM</sup>)、MSQ (メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane)) 膜 (例えば、JSR-LKD<sup>TM</sup>、ALCAP<sup>TM</sup>、IPST<sup>TM</sup>、HOSP<sup>TM</sup>)、有機ポリマー膜 (SiLK<sup>TM</sup>、Flare<sup>TM</sup>)、もしくは SiOCH、SiOC (例えば、Black Diamond<sup>TM</sup>、CORAL<sup>TM</sup>、AuroraULK<sup>TM</sup>、Orion<sup>TM</sup> など) もしくはそれらに有機物を含んだ絶縁薄膜、あるいはこれらの膜の多孔率 (空孔率) が所望の値に足りない場合には、成膜の条件の調整、例えば、基板の温度や原料の組成を調整することで多孔率を増加させた膜を、その典型例として挙げるができる。

また、ビア層間絶縁膜 408 は少なくとも一層以上の低誘電率膜、例えば、比誘電率が 2.0 ~ 3.0 である膜が好ましい。但し、多孔質絶縁膜 402 および 410 によって十分に低い配線間容量が得られる場合には、ビア層間絶縁膜 408 は必ずしも多孔質である必要はない。従って、ビア層間絶縁膜 408 は、HSQ (ハイドロゲンシルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)) 膜 (例えば、Type 12<sup>TM</sup>)、MSQ (メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane)) 膜 (例えば、JSR-LKD<sup>TM</sup>、ALCAP<sup>TM</sup>、IPST<sup>TM</sup>、HOSP<sup>TM</sup>)、有機ポリマー膜 (SiLK<sup>TM</sup>、Flare<sup>TM</sup>)、もしくは SiOCH、SiOC (例えば、Black Diamond<sup>TM</sup>、CORAL<sup>TM</sup>、AuroraULK<sup>TM</sup>、Orion<sup>TM</sup> など) もしくはそれらに有機物を含んだ絶縁薄膜、あるいはこれらの膜の多孔率 (空孔率) が所望の値でない場合には、成膜の条件の調整、例えば、基板の温度や原料の組成を調整することで多孔率を調整した膜を、その典型例として挙げるができる。

多孔質絶縁膜 402 および 410、およびビア層間絶縁膜 408 は必要に応じて CVD 法で形成されるシリコン酸化膜やシリコン窒化膜、シリコン炭化膜、シリコン炭窒化膜などを積層、挿入しても良く、膜厚方向に組成分布を有していてもよい。

また、第1のCu膜404は、Cuを主成分とする金属からなり、必要に応じて、例えば、Ti、Sn、Zn、Alなどの異種金属を含有することや、Ta、Ti、W、Siおよびその窒素化物、あるいはその積層膜（図示略）などを、任意の方法によって挿入しても良い。

次いで、図3Bに示すように、フォトレジストと反応性イオンエッチングを用いて、層間絶縁膜内にデュアルダマシン配線溝412を形成する。

次いで、図3Cに示すように、全面、つまりハードマスク膜411の上面、および配線溝412の側面およびキャップ膜407およびエッチストップ膜409の上面に有機物からなる絶縁性バリア層413を形成する。

この時、絶縁性バリア層413は、有機物からなる層、あるいはシリコンと炭素と有機物からなる層、あるいはSi-O結合を含む有機物からなる層、あるいはシリコンを1~10atm%の範囲で含む有機物からなる層、などであり、ハードマスク膜およびエッチストップ膜およびキャップ膜より炭素含有量が多く、ハードマスク膜およびエッチストップ膜およびキャップ膜よりも少ない範囲内でシリコン原子を含有することが望ましい。

この時、絶縁性バリア層413は、例えばプラズマ重合法により形成することができる。例えば、DVS-BCBを原料として、プラズマ重合法により成膜したBCB膜や、BCB化合物などを用いることができる。BCB化合物とは、例えば IEDM Proceeding, 2003, Kawahara et, pp143. などにより公知であるBCBと2種類以上の原料を混合させて形成する化合物などである。

また、堆積する絶縁性バリア層413の厚さは0.1~100nm程度が良く、好ましくは微細な配線溝に対して極端に溝幅を狭めることのない、1~20nm程度が良い。

次いで、図3Dに示すように絶縁性バリア層413をエッチバックする。この時、微細配線の加工性制御に望ましいエッチバックは、多孔質絶縁膜410の上面が露出することなく、配線溝およびビア底の絶縁性バリア層413のみを選択的に除去することである。

絶縁性バリア層413のエッチバックプロセスについて、 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ 系の混合ガスによる反応性ドライエッチングを例に、エッチングレートと

エッチング異方向性の点から詳しく説明する。

図4Aに絶縁性バリア層413のエッチング方向を示す。配線溝底部のレートをY方向、側面部のレートをX方向とした。Y方向エッチングレートの絶縁性バリア層内炭素含有量依存性を図4Bに示す。例えば、ハードマスク膜411およびエッチストップ膜409の炭素含有量を10atm%以下、絶縁性バリア層413の炭素含有量を40atm%とした場合に、絶縁性バリア層413のエッチングレートはハードマスク膜411およびエッチストップ膜409に対して容易に10以上より大きい値が得られるため、ハードマスク膜411およびエッチストップ膜409は除去されずに残ることができる。そのため、エッチング中において多孔質絶縁膜410の上面が露出することがない。

さらに、有機物からなる絶縁性バリア層413内にシリコン含有することで、サイドエッチを抑制し、より精密に配線加工の制御ができるようになる。図4CにX方向のエッチングレートのシリコン含有量依存性を示す。但し、配線溝底部に形成された絶縁性バリア層413を除去するためのエッチングに関して、シリコンをまったく含まない有機物の場合には、X方向のエッチングレートが大きいと、サイドエッチングによって、側面に形成した絶縁性バリア層413が意図しないにもかかわらず消失されやすい。絶縁性バリア層413内に例えば3atm%のシリコンを含むことでX方向のエッチングレートを低減し、サイドエッチングを抑制できるようになる。逆に、シリコンを過剰に含有した場合には、Y方向のエッチングレートも低下してしまうため、エッチング選択比とエッチング異方向性の双方を考慮して加工性を制御する場合には、絶縁性バリア層413内には、ハードマスク膜411、およびエッチストップ膜409、およびキャップ膜407よりも少ない範囲でシリコン原子が含まれることが必要である。

次いで、図3Eに示すように、ビア底部のキャップ膜407をエッチングする。この時、微細配線の加工性制御に望ましいキャップ膜407のエッチングは、側面の絶縁性バリア層413を除去することなく、ビア底のキャップ膜407のみを選択的に除去することである。

ここで、 $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$ 系の混合ガスによる反応性のドライエッチングを



例に詳しく説明する。図4Dにエッチングレートの膜内炭素量依存性を示す。例えば、ハードマスク膜411およびエッチストップ膜409の炭素含有量を5atm%、キャップ膜407の炭素含有量を20atm%、絶縁性バリア層413の炭素含有量を40atm%とした場合に、キャップ膜407のエッチングレートは、絶縁性バリア層413に対して容易に10以上大きい値が得られるため、配線溝側壁面に形成された絶縁性バリア層413は除去されずに残る。

キャップ膜とエッチストップ膜とハードマスク膜が同一材料である場合には、エッチストップ膜とハードマスク膜の膜厚をキャップ膜より厚くする、あるいはキャップ膜より炭素含有量が低い材料を上面に備えた積層構造とする、ことで加工形状を制御することができるようになる。

このように、絶縁性バリア層413中に含まれる炭素量によってエッチングレートを制御することで、配線溝側面への絶縁性バリア層の形成が可能となる。

以上から、多孔質絶縁膜の側面に絶縁性バリア層を形成するために最適な絶縁性バリア層は、炭素含有量がハードマスク膜、およびエッチストップ膜、およびキャップ膜より多い絶縁性バリア層である。さらに、ハードマスク膜、およびエッチストップ膜、およびキャップ膜よりも少ない範囲でシリコン原子を含む絶縁性バリア層である。

この時、下層との接続部が開口していれば良く、導体装置自体の機能に悪影響を及ぼさない限り、それ以外の部分のいずれに絶縁性バリア層413が形成されていても差し支えない。

次いで、図3Fに示すように、形成された配線溝に第2のCu膜を埋め込み、バリアメタル膜414に覆われたCu配線415を形成する。この時、バリアメタル膜414はTi、W、Ta、の金属、あるいはそれらの金属窒化物、あるいは金属と金属窒化物の積層、などが望ましく、例えばTa/TaNの積層膜が良い。バリアメタル膜414の成膜方法は、配線溝の側面が絶縁性バリア層413によって覆われているため、CVD法、PVD法、ALCVD法など、いずれを用いても良い。また、多孔質絶縁膜410とバリアメタル膜414との間に絶縁性バリア層413が挿入されているため、これらの膜の密着性は十

分高く、CMPにおいて膜剥がれなどは発生しない。

この時、Cuの埋め込み方法は、PVD法、Ionized-PVD法、CVD法、プラズマCVD法、電界メッキ法、無電界メッキ法などであり、これらいずれを用いても良く、また、いずれを組み合わせても良く、Cuの成膜方法は本発明を限定するものではない。

また、Cu配線415はCuを主成分とする金属からなり、必要に応じて例えばTi、Sn、Zn、Alなどの異種金属を含有することや、Ta、Ti、W、Siおよびその窒素化物、あるいはその積層膜（図示略）などを挿入しても良い。

例えば、Cu配線へ異種金属を含有させる方法としては、PVD法により予め異種金属を0.1-5.0atm%含有させたCu層（厚さ30-100nm程度）を、シード層として形成し、その後電界メッキ法によりCuを埋め込み、熱拡散によって配線内部へ含有させる方法などがある。

このようにして、作製したCu配線の配線間絶縁信頼性を評価した。配線間隔100nm、対向長さ1cm、100nm $\Phi$ ビア付きの櫛形評価サンプルに対して、125℃で2.5MV/cmの電界ストレスを印加し、絶縁破壊のストレス時間依存性を測定した。比較用に絶縁性バリア層としてBCB膜を側面に形成したサンプルと、形成しないサンプルを作製した。BCB膜を側面に形成することで、絶縁寿命のMTF (Median Time To Failure) 時間が約5倍改善し、初期故障も大幅に低減した。

また、このようにして作製したCu配線のビア歩留まりを評価したところ、BCB膜を側面に形成しないサンプルにおいてはビア歩留まりの劣化が認められ、BCB膜を側面に形成したサンプルについてはビア歩留まりの劣化は認められなかった。

このようにして配線性能を劣化させることなく、配線間の絶縁信頼性を向上し、かつ高歩留まりで製品を製造できるようになる。

ここでは、CVD法によるBCB膜の例を示しているが、エッチング形状のメリットは、その他のCVD法による有機物であれば、同様なメリットが得られることはいうまでもない。

また、バリアメタルとして、PVD-Ta/TaNを用いているが、Ta単層、Ta<sub>2</sub>N単層を用いてもよい。

本構造は、製造物からも容易に確認できる。Si、O、Cを含む絶縁膜で構成された多孔質絶縁膜の側面にCが主成分の有機物が形成しており、その有機物に接するようにTa系のメタルが構成され、その内側にCuを主成分とする構造として確認できる。具体的には、配線層間膜はTEMの観察像のコントラストにより多孔質絶縁膜がまわりの膜との比較で確認でき、TEMに加えEELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) 及びEDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) などの元素分析により、Si、O、Cが確認できる。また、その側面の有機物の特定は、C、Hの元素分析の確認により可能である。その側面膜に接するTa系のバリアメタルも元素分析によりTa(および窒素)の元素が検出できる。またその内側にCu主成分とするメタルが位置するため、Cuも検出できる。また有機物がBCB膜の場合、Cの他、Si、Oの元素が含まれるとほぼ特定が可能である。現在、公開されている低誘電率膜では、Cが主成分で、Si、Oが含まれている有機物で、かつ、Cu配線のインテグレーションができているものは、BCB膜しか存在していないため、ほぼ限定できる。

## (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施の形態の配線構造について、説明する。

図5Aに示すように、本発明の第2の実施の形態の配線構造では、半導体素子が形成された基板上(図示略)に、第3の絶縁膜からなるビア層間絶縁膜1301、第2の絶縁膜からなるハードマスク膜1302、第1の絶縁膜からなるキャップ膜1303、多孔質絶縁膜1304、第2の絶縁膜からなるハードマスク膜1302のそれぞれを積層する。

以後の説明ではそれぞれの膜の役割から、第1の絶縁膜をキャップ膜、第2の絶縁膜をハードマスク膜、第3の絶縁膜をビア層間絶縁膜と表記する。

ハードマスク膜1302は、例えばSiO<sub>2</sub>膜やSiC膜、SiCN膜、SiOCH膜である。

キャップ膜 1303 は、少なくとも一層以上の炭化シリコン、あるいはそれらの化合物、あるいはそれらの化合物に炭素、水素を含有する有機含有膜、あるいはそれらを積層した化合物などである。場合によっては、酸素を含有していても良い。例えば、SiC、SiCN、SiCNH などである。

多孔質絶縁膜 1304 は、少なくとも一層以上の気孔を含む低誘電率膜、例えば、比誘電率が 2.0 ~ 3.0 の膜であることが好ましい。例えば、HSQ (ハイドロゲンシルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)) 膜 (例えば、Type 12<sup>TM</sup>)、MSQ (メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane)) 膜 (例えば、JSR-LKD<sup>TM</sup>、ALCAP<sup>TM</sup>、IPST<sup>TM</sup>、HOSP<sup>TM</sup>)、有機ポリマー膜 (SiLK<sup>TM</sup>、Flare<sup>TM</sup>)、もしくは SiOCH、SiOC (例えば、Black Diamond<sup>TM</sup>、CORAL<sup>TM</sup>、AuroraULK<sup>TM</sup>、Orion<sup>TM</sup> など) もしくはそれらに有機物を含んだ絶縁薄膜、あるいはこれらの膜の多孔率 (空孔率) が所望の値に足りない場合には、成膜の条件の調整、例えば、基板の温度や原料の組成を調整することで多孔率を増加させた膜を典型例として挙げることができる。必要に応じて上面や下面に薄いリコン酸化膜やシリコン窒化膜、シリコン炭化膜、シリコン炭窒化膜などを積層、挿入しても良く、膜厚方向に組成分布を有していてもよい。

ビア層間絶縁膜 1301 は、少なくとも一層以上の絶縁膜で、例えば、比誘電率が 2.0 ~ 3.0 の膜であることが好ましい。多孔質絶縁膜 1304 によって十分に低い配線間容量が得られる場合には、ビア層間絶縁膜 1301 は必ずしも多孔質である必要はない。ビア層間絶縁膜 1301 は、例えば、HSQ (ハイドロゲンシルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)) 膜 (例えば、Type 12<sup>TM</sup>)、MSQ (メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane)) 膜 (例えば、JSR-LKD<sup>TM</sup>、ALCAP<sup>TM</sup>、IPST<sup>TM</sup>、HOSP<sup>TM</sup>)、有機ポリマー膜 (SiLK<sup>TM</sup>、Flare<sup>TM</sup>)、もしくは SiOCH、SiOC (例えば、Black Diamond<sup>TM</sup>、CORAL<sup>TM</sup>、AuroraULK<sup>TM</sup>、Orion<sup>TM</sup> など) もしくはそれらに有機物を含んだ絶縁薄膜、あるいはこれらの膜の多孔率 (空孔率) が所望の値でない場合には、成膜の条件の調整、例えば、基板の温度や原料の組成を調整することで多孔率を

調整した膜を、その典型例として挙げる事ができる。

次いで、図5Bに示すように、フォトレジストと反応性イオンエッチングを用いて、層間絶縁膜内にダマシン配線溝1306を形成する。

次いで、図5Cに示すように、全面に、つまり、ハードマスク膜1302の上面、および配線溝1306の側面およびキャップ膜1303の上面に絶縁性バリア層1307を形成する。

この時、絶縁性バリア層1307は、有機物からなる層、あるいはシリコンと炭素と有機物からなる層、あるいはSi-O結合を含む有機物からなる層、あるいはシリコンを1~10atm%の範囲で含む有機物からなる層であり、ハードマスク膜1302およびキャップ膜1303より炭素含有量が多く、ハードマスク膜1302およびキャップ膜1303よりも少ない範囲内でシリコン原子を含有するのが良い。

例えば、BCB（ベンゾシクロブテン）などであり、BCB化合物なども用いることができる。例えばプラズマ重合法により形成することができる。例えば、DVS-BCBを原料として、プラズマ重合法により成膜したBCB膜や、例えばIEDM Proceeding, 2003, Kawahara et, pp143. などにより公知であるBCBと2種類以上の原料を混合させて形成するBCB化合物などである。

堆積する厚さは0.1~100nm程度が良く、好ましくは微細な配線溝に対して極端に溝幅を狭めることのない、1~20nm程度が良い。

次いで、図5Dに示すように、絶縁性バリア層1307をエッチバックし、キャップ膜1303をエッチングする。この時、微細配線の加工性制御に望ましいエッチング及びエッチバックは、多孔質絶縁膜1304の上面が露出することなく、配線溝底の絶縁性バリア層1307のみを選択的に除去することである。

絶縁性バリア層1307のエッチバックプロセスについて、 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$ 系の混合ガスによる反応性ドライエッチングを例に、エッチングレートとエッチング異方向性の点から詳しく説明する。

図6Aに絶縁性バリア層1307のエッチング方向を示す。配線溝底部のレートをY方向、側面部のレートをX方向とした。Y方向エッチングレートの膜

内炭素含有量依存性を図6Bに示す。例えば、ハードマスク膜1302の炭素含有量を10atm%以下、絶縁性バリア層1307の炭素含有量を40atm%とした場合に、絶縁性バリア層1307のエッチングレートはハードマスク膜1302に対して容易に10以上より大きい値が得られるため、ハードマスク膜1302は除去されずに残ることができる。そのため、エッチング中において多孔質絶縁膜1304の上面が露出することがない。

さらに、有機物からなる絶縁性バリア層1307内にシリコン含有することで、より精密に配線加工の制御ができるようになる。図6CにX方向のエッチングレートのシリコン含有量依存性を示す。但し、配線溝底部に形成された絶縁性バリア層1307を除去するためのエッチングに関して、シリコンをまったく含まない有機物の場合には、X方向のエッチングレートが大きいため、サイドエッチングによって、側面に形成した絶縁性バリア層1307が意図しないにもかかわらず消失されやすい。絶縁性バリア層1307内に3atm%のシリコンを含有することでX方向のエッチングレートを低減し、サイドエッチングを抑制できるようになる。エッチング選択比とエッチング異方性の双方を考慮して加工の制御を行うためには、絶縁性バリア層1307内には、ハードマスク膜1302、およびキャップ膜1303よりも少ない範囲でシリコン原子が含まれることが必要である。

続いて、配線溝底部のキャップ膜1303をエッチングする。この時、配線溝側面に形成された絶縁性バリア層1307は除去されずに残る。この時多孔質絶縁膜1304の側面は絶縁性バリア層1307によって覆われているため、エッチング時に飛散したCuが多孔質絶縁膜1304内部に進入する不良を発生することはない。

この時、微細配線の加工性制御に望ましいキャップ膜1303のエッチングは、側面に形成された絶縁性バリア層1307を除去することなく、ビア底のキャップ膜1303のみを選択的に除去することである。

ここで、 $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$  (5%以下)系の混合ガスによる反応性のドライエッチングを例に詳しく説明する。図6Dにエッチングレートの膜内炭素量依存性を示す。例えば、ハードマスク膜1302の炭素含有量を5atm%、キ

キャップ膜1303の炭素含有量を20atm%、絶縁性バリア層1307の炭素含有量を40atm%とした場合に、キャップ膜1303のエッチングレートは、絶縁性バリア層1307に対して容易に10以上大きい値が得られるため、ハードマスク膜1302、および配線溝側面に形成された絶縁性バリア層1307は除去されずに残る。

キャップ膜1303とハードマスク膜1302を同一材料としたい場合には、ハードマスク膜1302の膜厚をキャップ膜1303より厚くしておく、あるいはキャップ膜1303より炭素含有量が低い材料をハードマスク膜1302の上面に形成した積層構造としておくことで、加工形状を制御することができるようになる。

このように、絶縁性バリア層1307中に含まれる炭素量によってエッチングレートを制御することで、配線溝側面への有機物からなる絶縁膜の形成が可能となる。

以上から、多孔質絶縁膜の側面に絶縁性バリア層1307を形成するために最適な絶縁性バリア層1307の材料は、絶縁性バリア層1307内の炭素含有量が、ハードマスク膜1302、およびキャップ膜1303よりも多い材料とする。また、絶縁性バリア層1307内には、ハードマスク膜1302、およびキャップ膜1303よりも少ない範囲でシリコン原子が含まれることとする。

次いで、図5Eに示すように、形成された配線溝にCu膜を埋め込んだ後、バリアメタル1308膜に覆われたCu配線1309をCMPによって形成する。この時、Cuの埋め込み方法は、PVD法、Ionized-PVD法、CVD法、プラズマCVD法、電界メッキ法、無電界メッキ法などを用いることができる。また、これらいずれを用いても良く、いずれを組み合わせても良く、Cuの成膜方法は本発明を限定するものではない。

また、Cu配線1309は、Cuを主成分とする金属からなる。必要に応じて例えば、Ti、Sn、Zn、Si、Alなどの異種金属を含有することや、Ta、Ti、W、Siおよびその窒素化物、あるいはその積層膜（図示略）などを挿入しても良い。

例えば、Cu配線へ異種金属を含有させる方法としては、PVD法により予め異種金属を0.1-5.0atm%含有させたCu層（厚さ30-100nm程度）を、シード層として形成し、その後電界メッキ法によりCuを埋め込み、熱拡散によって配線内部へ含有させる方法などがある。

バリアメタル1308は、Ta、Ti、W、Siおよびその窒素化物、あるいはその積層膜（図示略）などからなる。配線溝側面は、絶縁性バリア層1308によって保護されているため、PVD法、Ionized-PVD法、CVD法、プラズマCVD法、熱CVD法、ALD法（Atomic Layer Deposition）など、いずれの方法によって成膜することもできる。また、複数の成膜方法を組み合わせることも可能である。

次いで、図5Fに示すように、形成されたCu配線上に、キャップ膜1303、ビア層間絶縁膜1301、ハードマスク膜1302を形成する。

次いで、図5Gに示すように、フォトリジストと反応性イオンエッチングを用いて、層間絶縁膜内にビアホールを形成し、その内部にバリアメタル膜1308、Cu膜1309からなるCuプラグを形成する。

次いで、図5Hに示すように、Cu接続プラグ上にキャップ膜1303、多孔質絶縁膜1304、ハードマスク膜1302を積層して形成する。

上記の配線形成工程を繰り返すことで、図5Iに示すような多層配線を形成する。このようにして配線性能を劣化させることなく、配線間の絶縁信頼性を向上し、かつ高歩留まりで製品を製造できるようになる。このようにして作製したCu配線の配線間絶縁信頼性を評価した。配線間隔100nm、対向長さ1cm、100nmΦビア付きの櫛形評価サンプルに対して、125℃で3.0MV/cmの電界ストレスを印加し、絶縁破壊のストレス時間依存性を測定した。比較用として、BCB膜を側面に形成しないサンプルも合わせて作製した。BCB膜を側面に形成することで、絶縁寿命のMTF（Median Time To Failure）時間が約5倍改善し、初期に発生する故障も低減することができた。

本構造は、実施の形態1に記載したものと同様の方法にて、製造物からも容易に確認できる。



### (第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態の配線構造について説明する。本実施の形態は、前述の第2の実施形態における図5Iに示す配線構造の変更例に関するものである。

図7Aに示す配線構造は、図5Iに示す第2の実施形態の配線構造の変更例であって、図5Iに示す構成から、ビア層間絶縁膜1301を非多孔質SiOCH膜(Black Diamond<sup>TM</sup>)、キャップ膜1303をSiCN膜、多孔質絶縁膜1304を多孔質SiOCH膜(AuroraULK<sup>TM</sup>)、ハードマスク膜1305をSiO<sub>2</sub>膜、絶縁性バリア層1307をBCB膜とした構成である。それ以外の構成は、図5Iに示す第2の実施形態の配線構造と同一であり、同じ構成要素には、同一参照符合を付してある。その構成は、図7Aから明かであり、その詳細な説明は、前述の第2の実施形態とほぼ同一なので省略する。

図7Bに示す配線構造は、図7Aに示す配線構造の変更例であって、図7Aに示す構成から、ビア層間絶縁膜1301をシリコン酸化膜、キャップ膜1303をSiCN膜、多孔質絶縁膜1304を多孔質SiOCH膜(AuroraULK<sup>TM</sup>)、ハードマスク膜1305をSiCN膜、絶縁性バリア層1307をBCB膜に変更した構成である。それ以外の構成は、図7Aに示す構成と同一であり、同じ構成には、同一参照符合を付してある。その構成は、図7Bから明かであり、その詳細な説明は省略する。

図7Cに示す配線構造は、図7Aに示す配線構造の変更例であって、図7Aに示す構成から、ハードマスク膜1305をCu-CMP時の研磨によって除いた構成である。それ以外の構成は、図7Aに示す構成と同一であり、同じ構成には、同一参照符合を付してある。その構成は、図7Cから明かであり、その詳細な説明は省略する。

図7Dに示す配線構造は、図5Iに示す配線構造の変更例であって、図5Iに示す構成から、ビア層間絶縁膜1301を多孔質SiOCH膜、キャップ膜1303をSiCN膜、多孔質絶縁膜1304を多孔質SiOCH膜(Aur

o r a U L K<sup>TM</sup>)、ハードマスク膜 1305 を  $\text{SiO}_2$  膜、絶縁性バリア層 1307 をビア部にも適用した構成である。それ以外の構成は、図 5 I に示す配線構造と同一であり、同じ構成には、同一参照符合を付してある。その構成は、図 7 D から明かであり、その詳細な説明は省略する。

図 7 E に示す配線構造は、図 7 B に示す配線構造の変更例であって、図 7 B に示す構成から、ハードマスク膜 1305 を削除した構成である。それ以外の構成は、図 7 B に示す配線構造と同一であり、同じ構成には、同一参照符合を付してある。その構成は、図 7 E から明かであり、その詳細な説明は省略する。

図 7 F に示す配線構造は、図 7 B に示す配線構造の変更例であって、図 7 B に示す構成から、ハードマスク膜 1305 を削除した構成である。それ以外の構成は、図 7 B に示す配線構造と同一であり、同じ構成には、同一参照符合を付してある。その構成は、図 7 F から明かであり、その詳細な説明は省略する。

このようにして形成した半導体装置について、配線間リーク電流を測定したところ、本実施例に示した半導体装置はリーク電流が観察されることはなかった。

#### (第 4 の実施形態)

次に、本発明の第 4 の実施形態の配線構造について説明する。本実施の形態は、第 1 の絶縁膜と第 2 の絶縁膜とを同一材料で構成するものである。

図 8 A に示すように、半導体素子が形成された基板上 (図示略) に、第 3 の絶縁膜からなるビア層間絶縁膜 2001 が形成されており、その上に 30 nm の第 4 の層間絶縁膜からなるエッチストップ膜 2002、多孔質絶縁膜 2003、第 2 の絶縁膜 2004、第 5 の層間絶縁膜 2005 が積層されている。

以後の説明ではそれぞれの膜の役割から、第 1 の絶縁膜をキャップ膜、第 4 の絶縁膜をエッチストップ膜と表記する。

この時、エッチストップ膜 2002 及び第 5 の層間絶縁膜 2005 は、CVD 法で形成した  $\text{SiO}_2$  膜である。多孔質絶縁膜 (低誘電率膜) 2003 は、CVD 法で形成した比誘電率 2.5 の多孔質  $\text{SiOCH}$  (AuroraULK<sup>TM</sup>) 膜である。第 2 の絶縁膜 2004 は、CVD 法で形成した、 $\text{SiCN}$  膜で

ある。この実施例では、第2の絶縁膜2004の上に第5の絶縁膜2005を備えた積層ハードマスク構造としている。第5の絶縁膜2005をエッチング、およびCu-CMP時の犠牲層として用いることで加工制御性を向上し、第1の絶縁膜と第2の絶縁膜2004とを同一材料とする配線構造が得られるようになる。

次いで、図8Bに示すように、フォトレジストと反応性イオンエッチングを用いて層間絶縁膜内にダマシン配線溝2006を形成する。

次いで、図8Cに示すように、全面、つまりSiO<sub>2</sub>膜2005の上面、および配線溝2006の側面および底面にBCBからなる絶縁性バリア層2007を形成する。

次いで、図8Dに示すように、前述の第1の実施の形態に記載の方法で、BCB膜2007をエッチバックし、配線溝2008を開口する。この時、ダマシン溝2006の側面に形成されたBCB膜2007は除去されずに残る。この時、第2の絶縁膜2004は、第5の絶縁膜2005によって保護されているため、除去されずに残る。

次いで、図8Eに示すように、Ta/TaNバリアメタル2009で囲まれたCu膜2010を埋め込む。この時Cuの埋め込み方法は、PVD法により形成した100nmのCu膜をシード層として、MOCVD法により、Cu膜を埋め込む。

続いて、余剰なCu膜2010を、CMP法によって除去する。このとき、第2の絶縁膜であるSiCN膜2004は余剰Cu膜除去時の保護膜として作用し、多孔質絶縁膜(AuroraULK™)2003が露出することを防ぐ。

次いで、図8Fに示すように、続いて、第1の絶縁膜であるSiCN膜2011を50nm形成し、ダマシンCu配線を得る。この時、第2の絶縁膜2004と、第1の絶縁膜であるSiCN膜2011とは同一の材料のSiCNから形成されているため、配線間の絶縁信頼性を向上させることができる。

#### (第5の実施形態)

次に、本発明の第5の実施形態の配線構造について説明する。本実施の形態

は、エッチストップ膜とビア層間絶縁膜とを同一材料で構成するものである。

図9Aに示すように、半導体素子が形成された基板上（図示略）に第1のCu膜2901を形成し、Cu膜2901の上にSiCN膜2902を形成する。さらに、SiCN膜2902の上にビア層間絶縁膜2903を積層し、ビア層間絶縁膜2903上に多孔質絶縁膜2904を堆積し、多孔質絶縁膜2904の上にSiO<sub>2</sub>膜2905を形成する。

この実施例では、ビア層間絶縁膜2903に含まれる炭素含有量を制御することで、エッチストップ膜を挿入しなくても、エッチングの選択比を確保することができるようになる。

ビア層間絶縁膜2903は比誘電率3.0前後の非多孔質材料からなり、例えばSiO<sub>2</sub>、HSQ、SiOCH（Black Diamond™など）であり、多孔質絶縁膜2904は例えば多孔質のSiOCH膜などで、もしくはそれらに有機物を含んだ絶縁薄膜などである。

次いで、図9Bに示すように、フォトレジストと反応性イオンエッチングを用いて、層間絶縁膜内にデュアルダマシン配線溝2906を形成する。

次いで、図9Cに示すように、全面、つまりSiO<sub>2</sub>膜2905の上面、および配線溝2906の側面およびキャップ膜2902およびビア層間絶縁膜2903の上面に絶縁性バリア層であるBCB膜2907を形成する。

次いで、図9Dに示すようにBCB膜2907をエッチバックし、次いで、図9Eに示すようにキャップ膜2902をエッチングする。この時、微細配線の加工性制御に望ましいキャップ膜2902のエッチングは、多孔質絶縁膜2904の上面が露出することなく、ビア底のキャップ膜2902のみを選択的に除去することである。

多孔質絶縁膜の側面に絶縁性バリア層を形成するために最適な絶縁性バリア材料は、絶縁性バリア層内の炭素含有量を、ハードマスク膜2906、およびビア層間絶縁膜2903、およびキャップ膜2902より多くすることでエッチングの選択比を向上することができる材料である。この実施形態の場合、ビア層間絶縁膜2903に含まれる炭素量を、絶縁性バリア層2907よりも少なくすることで、エッチストップ膜が無い場合でもエッチングの選択比を確保

できるようになる。

次いで、図9Fに示すように、形成された配線溝に第2のCu膜を埋め込み、バリアメタル膜2908に覆われたCu配線2909を形成する。この時、バリアメタル膜2908はPVD-Ta/TaNの積層膜を用いた。

Cuの埋め込み方法は、PVD法によりAlを0.1～1.0wt%含むCuシード層を形成し、電界メッキ法によってCuを全面に埋め込み、Cu-CMPによって余剰のCuとバリアメタルを除去して配線を形成した。

このようにして、配線性能を劣化させることなく、配線間の絶縁信頼性を向上し、かつ高歩留まりで製品を製造できるようになる。

#### (第6の実施形態)

次に、本発明の第6の実施形態の配線構造について説明する。本実施の形態は、ベンゾシクロブテンBCBによる多孔質膜保護の効果を確認するものである。

前述の第1乃至第5の実施の形態に記載の、金属配線と層間絶縁膜との間に挿入する絶縁バリア層をプラズマ重合法で成膜したベンゾシクロブテン(BCB)膜とした場合について、積層膜での実験結果を説明する。

図10Aに、シリコン基板上にCVD法で形成した多孔質SiOCH膜のみを成膜した構造を示す。図10Bに、多孔質SiOCH膜上にMOCVD法にてCuを成膜した構造を示す。図10Cに、MOCVD-Cuと多孔質SiOCH膜との間に膜厚7nmのプラズマ重合により形成したBCB膜を挿入した構造を示す。

MOCVD-Cuの原料にはCupraselect brend™、キャリアガスには水素を用いて、基板温度200℃、圧力100Paにて300nmのCu膜を成膜した。いずれのサンプルもより多孔質SiOCH膜に対して厳しい評価にするため、サンプル形成後に窒素雰囲気中にて温度350℃で30分間の熱処理を行った。

図10A乃至図10Cに示す前述のサンプルのリーク電流を測定した結果を図11に示す。図10Aに示す構造では十分に低い膜リークレベルが得られて

いるのに対して、多孔質SiOCH膜上に直接MOCVD-Cuを成膜した図10Bに示す構造では顕著にリークレベルが上昇し、多孔質SiOCH膜の絶縁特性が劣化した。多孔質SiOCH膜とMOCVD-Cuとの間に絶縁性バリア層であるBCB膜を挿入した図10Cに示す構造では、リークレベルが上昇することなく図10Aに示す構造と一致する十分に低い膜リーク電流が得られた。

また、サンプルの断面を透過型電子顕微鏡（TEM）にて行ったところ、図10Bに示す構造では多孔質SiOCH膜とMOCVD-Cu膜との界面が不明瞭であるのに対して、図10Cに示す構造では7nm膜厚のBCB膜が確認され、多孔質SiOCH膜層とMOCVD-Cu層とが明瞭に分離されていることを確認した。

このことから、BCB膜がMOCVD-Cu原料の多孔質SiOCH膜内部への侵入、およびCu金属の多孔質SiOCH膜への拡散を防止していることが明らかであり、多孔質膜の表面を保護する絶縁バリア層として必要かつ十分であることがわかった。

したがって、前述の実施の形態には、PVD-Ta/TaNバリア金属膜などの例を示しているが、このバリア金属をCVD法によるWN膜、MOCVD法によるTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>膜に変えても、多孔質SiOCH膜へバリア金属の拡散がないことは、MOCVD法によるCu膜のガス拡散がなかったことにより同様に明らかであり、さらに微細化が進んだ場合は、バリア金属の被覆性がよいことにより埋設がすぐれ、好ましい。

また、製造物からもその部分は確認できる。WN膜は、その部分のTEMに加えEDXなどの元素分析によりW、Nが特定でき、MOCVDのTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>の場合は、元素分析により、Ta、NのほかCが検出される。

#### （比較例1）

前述の本発明の実施の形態に対する比較例1につき以下図面を参照して説明する。

図12Aに示すように、半導体素子が形成された基板上（図示略）のSiC

膜1101上に、多孔質SiOCH膜1102、バリアメタル膜1104、第1のCu配線1103、からなる下層Cu配線構造を形成した。さらに、SiCNからなるキャップ膜1105、多孔質SiOCH膜1106、エッチストップ膜1107、多孔質SiOCH膜1108を積層して形成した。

次いで、図12Bに示すように、フォトリソグラフィープロセスを用いて微細パターンを形成し、反応性イオンエッチングとアッシングプロセスを用いて、ダマシン配線溝1109を形成した。

次いで、図12Cに示すように、CVD法を用いて全面にTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>からなるバリアメタル膜1010を形成した。この時、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>層は気体原料を用いて成膜したため、容易に多孔質膜内部に進入し、多孔質膜内部にバリアメタル層を形成してしまう。その上にPVD法によりCuシード層を形成し、次いで電界メッキ法によりCu膜1111を堆積した。

次いで、図12Dに示すように、余剰なバリアメタルおよびCuをCMPによって除去することで、多層配線構造を形成した。このようにして形成した多層配線の性能を計測したところ、バリアメタルの多孔質膜内部への進入に起因してリーク電流が認められた。

#### (比較例2)

前述の本発明の実施の形態に対する比較例2につき以下図面を参照して説明する。

ここでは本発明との比較例として、第1の絶縁膜からなるキャップ膜と、第2の絶縁膜からなるハードマスク膜とが、同一の材料でない多層配線構造との比較を示す。配線の形成工程は図8A乃至図8Fに示した第4の実施の形態に従った。

第2の絶縁膜をSiCN膜とした場合に、第1の絶縁膜をSiC膜、またはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜、またはSiCN膜として配線間の絶縁特性の比較を行った。

これらの各配線構造の初期絶縁耐圧を比較した結果を図13に示す。SiCN膜を用いた場合には4MV/cmと高いが、SiC膜およびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜を用いた場合には2MV/cmと低いことがわかる。

図14に、配線間のTDDB (time dependent dielectric breakdown) 試験結果を示す。150℃で、1.5MV/cmのストレスを $S=140\text{ nm}$ の配線間に500時間印加したところ、SiC膜およびSiN膜を用いた場合には故障が発生したのに対して、SiCN膜を用いた場合には故障は発生しなかった。従って、第1の絶縁膜からなるキャップ膜と、第2の絶縁膜からなるハードマスク膜とが、同一であることの優位性を確認することができた。

以上説明したように、本発明によれば、このような絶縁性バリア層を導入することで、多孔質絶縁膜を層間絶縁膜の一部に用いた場合に、絶縁信頼性を向上させることができる。したがって、多層配線間に多孔質絶縁膜を導入することで配線容量を低く保ちつつ、配線間の絶縁体耐性を高く保ち、信頼性の高い多層配線を形成できるため、高集積回路となる半導体装置とその製造方法を提供することが可能である。

本発明において、有機物を含む絶縁性バリア層とは、絶縁性を示し且つ有機物を主とした物質で構成されるバリア層を意味し、例えば、金属等の導電性を示す物質をベースにしたバリア層とは大きく異なるものであることは、前述の説明から明らかである。

#### 産業上の利用の可能性

本発明は、シリコン酸化膜よりも低誘電率な膜を層間絶縁膜に用いた溝配線構造で構成される多層配線の配線構造とその製造方法に関するものであれば、あらゆるものに適用することが可能であり、その利用の可能性において何ら限定するものではない。

幾つかの好適な実施の形態及び実施例に関連付けして本発明を説明したが、これら実施の形態及び実施例は単に実例を挙げて発明を説明するためのものであって、限定することを意味するものではないことが理解できる。本明細書を読んだ後であれば、当業者にとって等価な構成要素や技術による数多くの変更および置換が容易であることが明白であるが、このような変更および置換は、添付の請求項の真の範囲及び精神に該当するものであることは明白である。



### 請求の範囲

1.           半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成された配線溝およびビアホールに金属を充填して形成された少なくとも1つの金属配線および少なくとも1つの金属接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の配線構造において、

          少なくとも1つの前記単位配線構造において、前記金属配線および前記金属接続プラグの少なくとも1方と層間絶縁膜との間に、有機物を含む絶縁性バリア層が挿入されて、前記金属配線および前記金属接続プラグの少なくとも1方の側面の少なくとも一部が前記絶縁性バリア層で覆われている配線構造。

2.           前記絶縁性バリア層は、更にシリコン原子を含む請求項1に記載の配線構造。

3.           前記金属は銅であり、前記金属配線は銅配線であり、前記金属接続プラグは銅接続プラグである請求項1又は2に記載の配線構造。

4.           前記銅配線及び前記銅接続プラグの少なくとも1方の上に、第1の絶縁膜と多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜が順次積層された層間絶縁膜が形成され、前記第1の絶縁膜と前記多孔質絶縁膜と前記第2の絶縁膜を貫通して形成される配線溝及びビアホールの少なくとも1方の側面の少なくとも一部が、前記有機物を含む前記絶縁性バリア層で覆われており、かつ前記有機物の炭素含有量が前記第1の絶縁膜および前記第2の絶縁膜よりも多い請求項3に記載の配線構造。

5. 前記銅配線上に、第1の絶縁膜と第3の絶縁膜と第4の絶縁膜と多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜が順次積層された層間絶縁膜が形成され、少なくとも前記第2の絶縁膜と前記多孔質絶縁膜とを貫通して形成される配線溝の側面、および前記第4の絶縁膜とビア層間絶縁膜と前記第1の絶縁膜とを貫通して形成されるビアホールが、前記有機物を含む前記絶縁性バリア層で覆われており、かつ前記有機物の炭素含有量が前記第1の絶縁膜および前記第2の絶縁膜および前記第4の絶縁膜よりも多い請求項3に記載の配線構造。
6. 前記多孔質絶縁膜が比誘電率3.0以下の多孔質膜である請求項4又は5に記載の配線構造。
7. 前記絶縁性バリア層は、更にシリコン原子を含む請求項4乃至6のいずれかに記載の配線構造。
8. 前記有機物を含む絶縁性バリア層が、前記第1の絶縁膜、および前記第2の絶縁膜、および前記第4の絶縁膜よりも少ない範囲内でシリコン原子を含有する請求項5に記載の多層配線構造。
9. 前記第3の絶縁膜と前記第4の絶縁膜とが同一の材料からなる請求項5又は8に記載の配線構造。
10. 前記有機物を含む絶縁バリア層が、Si-O結合を含む有機物である請求項1乃至9のいずれかに記載の配線構造。
11. 前記有機物を含む絶縁バリア層が、1atm%~10atm%の範囲内でシリコンを含む有機物である請求項1乃至10のいずれかに記載の配線構造。

1 2. 前記有機物を含む絶縁性バリア層が、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜である請求項 1 乃至 1 1 のいずれかに記載の配線構造。

1 3. 前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第 1 の絶縁膜が  $\text{SiCN}$  膜であり、前記第 2 の絶縁膜が  $\text{SiO}_2$  膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質  $\text{SiOCH}$  膜である請求項 4 に記載の配線構造。

1 4. 前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第 1 の絶縁膜が  $\text{SiCN}$  膜であり、前記第 2 の絶縁膜が  $\text{SiO}_2$  膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質  $\text{SiOCH}$  膜であり、前記第 3 の絶縁膜が多孔質  $\text{SiOCH}$  膜であり、前記第 4 の絶縁膜が  $\text{SiO}_2$  膜である請求項 5 に記載の配線構造。

1 5. 前記有機物を含む絶縁性バリア層がジビニルシロキサンベンゾシクロブテン膜であり、前記第 1 の絶縁膜が  $\text{SiCN}$  膜であり、前記第 2 の絶縁膜が  $\text{SiO}_2$  膜であり、前記多孔質絶縁膜が多孔質  $\text{SiOCH}$  膜であり、前記第 3 の絶縁膜が非多孔質  $\text{SiOCH}$  膜であり、前記第 4 の絶縁膜が  $\text{SiO}_2$  膜である請求項 5 に記載の配線構造。

1 6. 前記有機物を含む絶縁性バリア層が、炭素、シリコン、有機物からなる請求項 1 乃至 1 5 のいずれかに記載の配線構造。

1 7. 前記第 1 の絶縁膜と前記第 2 の絶縁膜とが、いずれも同一材料である請求項 4 又は 5 に記載の配線構造。

1 8. 前記第 1 の絶縁膜と第 2 の絶縁膜とが、いずれも同一材料であり、かつ  $\text{SiCN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiCNH}$ 、 $\text{SiCH}$ 、 $\text{SiOCH}$ 、のいずれか一つからなる請求項 4 は又 5 に記載の配線構造。

19. 半導体基板上の絶縁膜に形成される多層配線の配線構造において、多孔質絶縁膜と、前記多孔質絶縁膜上に設けられた第2の絶縁膜とを貫通して形成されたCuを主成分とする金属配線と、前記第2の絶縁膜上に形成された第1の絶縁膜と、からなる配線構造において、

前記第1の絶縁膜と前記第2の絶縁膜とが同一の材料から形成される配線構造。

20. 前記第1の絶縁膜と前記第2の絶縁膜とを構成する前記同一材料は、シリコン炭化物を主成分とする材料およびシリコン窒化物を主成分とする材料およびシリコン炭窒化物を主成分とする材料のいずれか一つからなる請求項19に記載の配線構造。

21. 半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成される配線溝およびビアホールに銅を主成分とする金属配線を充填して形成された配線および接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の製造方法において、

銅配線あるいは銅接続プラグ上に直接接する第1の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜上に設けられた多孔質絶縁膜を形成する工程と、および前記多孔質絶縁膜上に設けられた第2の絶縁膜とを形成する工程と、

前記第2の絶縁膜、および多孔質絶縁膜に配線溝もしくはビアホールを形成する工程と、

前記配線溝もしくはビアホールにより区画された配線構造の上面、側面、底面に有機物を含む絶縁性バリア層を形成する工程と、

前記有機物を含む絶縁性バリア層をエッチバックして前記配線構造の上面、および底面部の絶縁性バリア層を除去する工程と、

前記第1の絶縁膜を除去する工程と、

前記配線構造溝、もしくはビアホールに金属膜を埋設する工程とを含む多層配線の製造方法。

22. 半導体素子が形成された基板上の絶縁膜に形成される配線溝およびビアホールに銅を主成分とする金属配線を充填して形成された配線および接続プラグを有する単位配線構造が複数積層される多層配線の製造方法において、

銅配線上に第1の絶縁膜と第3の絶縁膜と第4の絶縁膜と多孔質絶縁膜と第2の絶縁膜を順次積層して形成する工程と、

前記多孔質絶縁膜および第2の絶縁膜に配線溝を形成する工程と、

第3の絶縁膜と第4の絶縁膜にビアホールを形成する工程と、  
前記配線溝およびビアホールにより区画された配線構造の上面、側面、底面に有機物を含む絶縁性バリア層を形成する工程と、

前記有機物を含む絶縁性バリア層をエッチバックして、前記配線構造の上面、および底面の絶縁性バリア層を除去する工程と、

前記配線構造におけるビアホールの底面の第1の絶縁膜を除去する工程と、

前記配線溝、およびビアホールに金属膜を埋設する工程と、  
を含む多層配線の製造方法。

23. 前記有機物を含む絶縁性バリア層が、プラズマ重合法によって形成される請求項21又は22に記載の多層配線の製造方法。

図 1 A

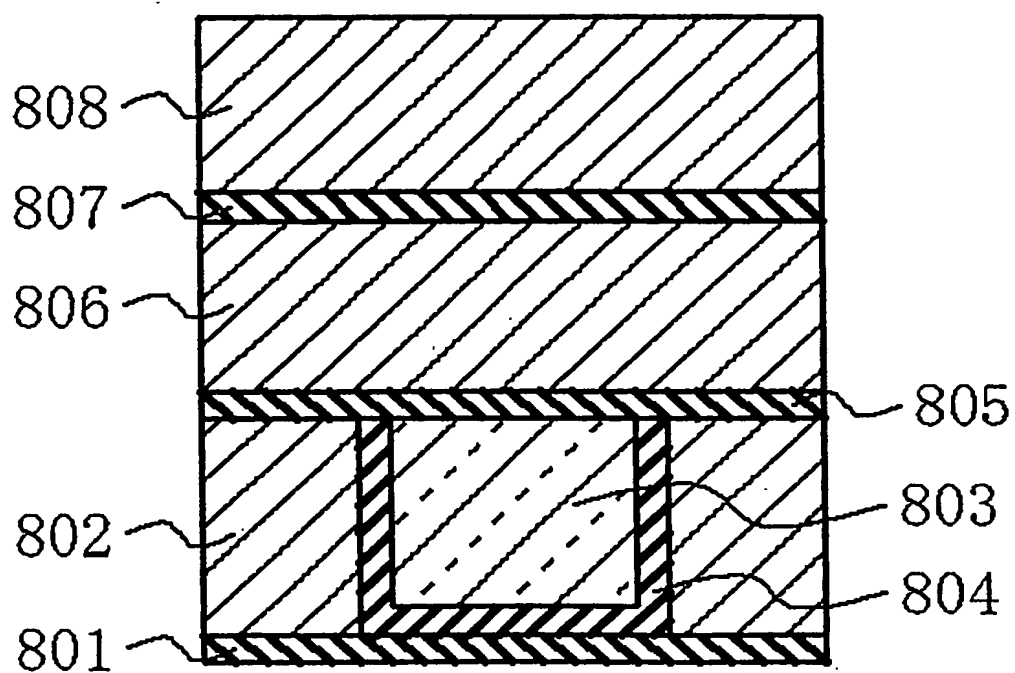


図 1 B

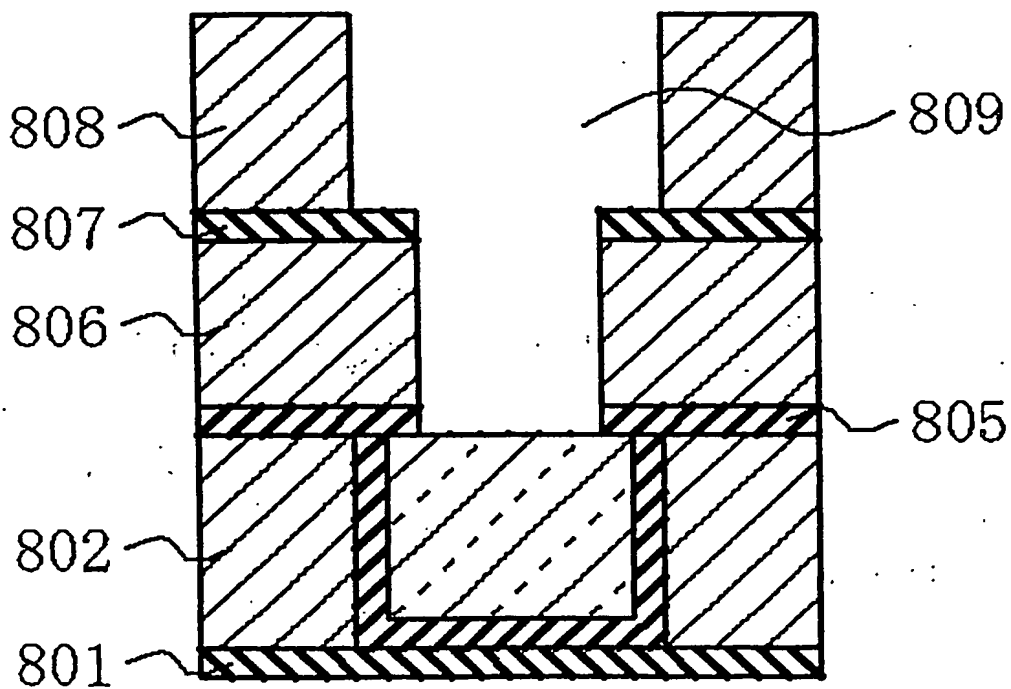


図 1 C

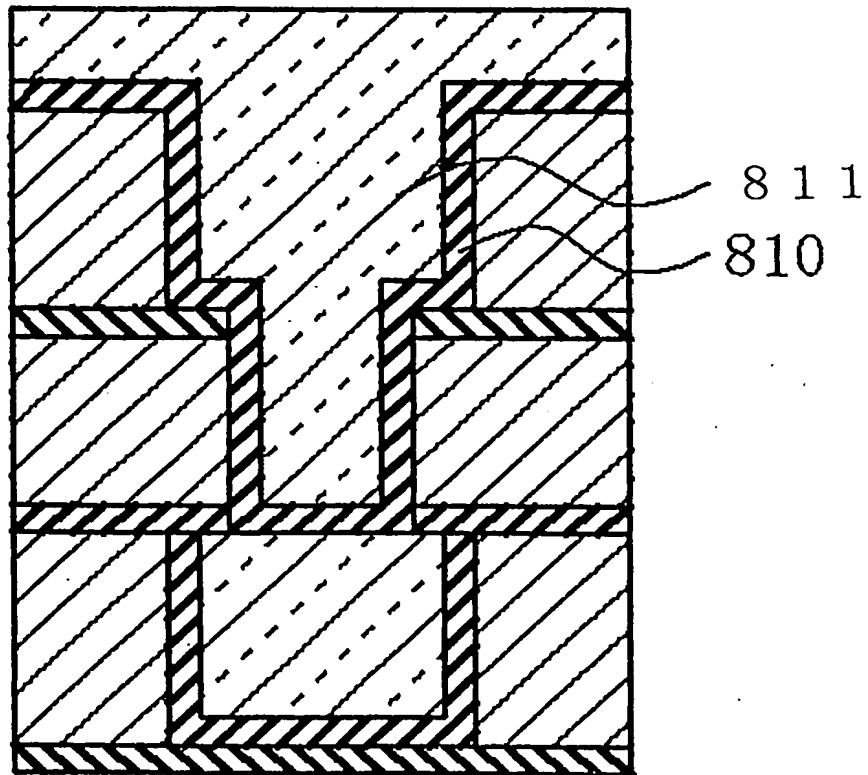




図 1 D

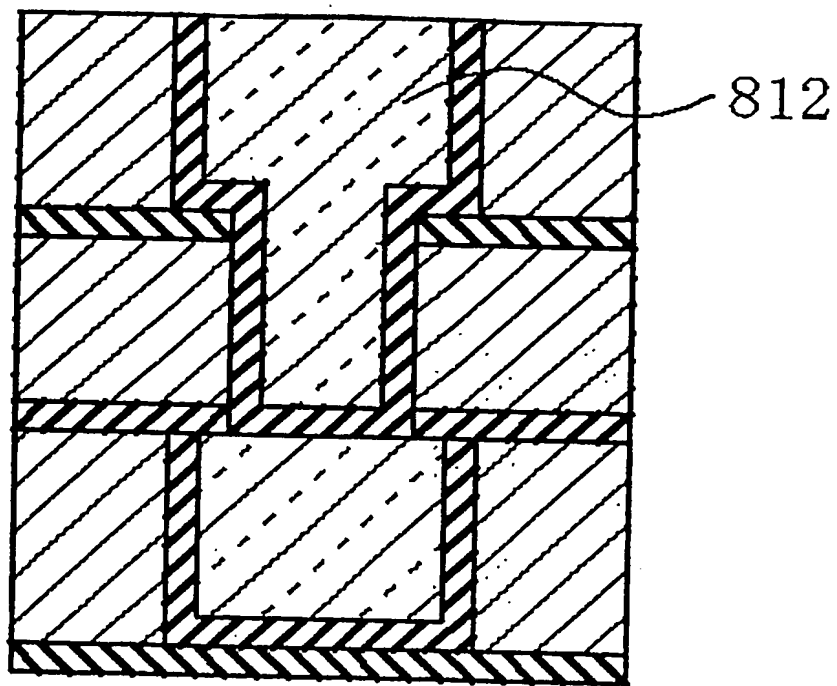


図 2 A

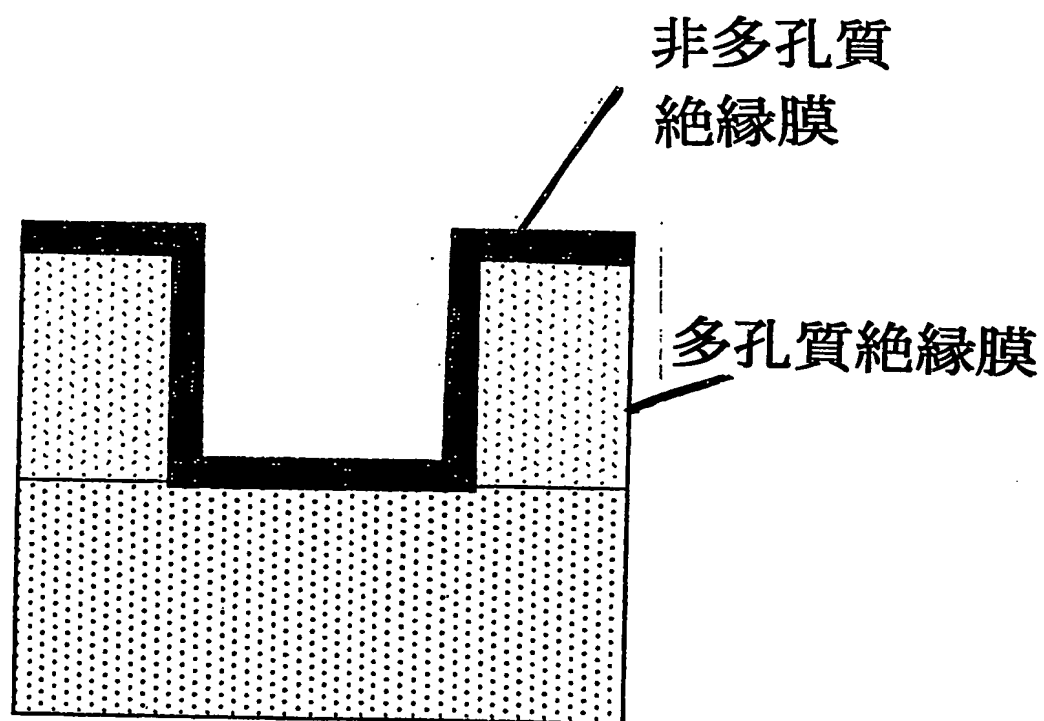


図 2 B

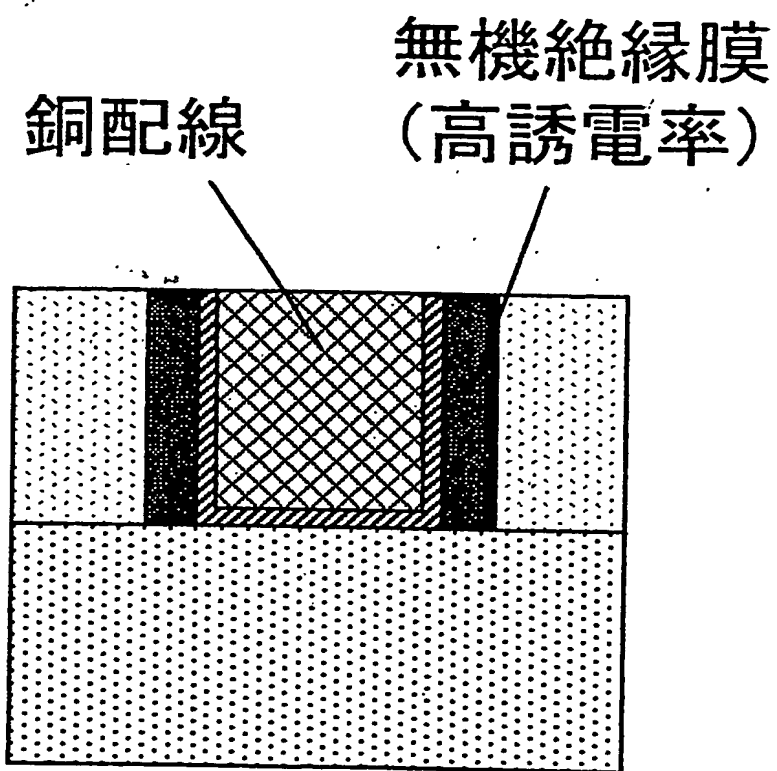


図 2 C

塗布法では形成不可能

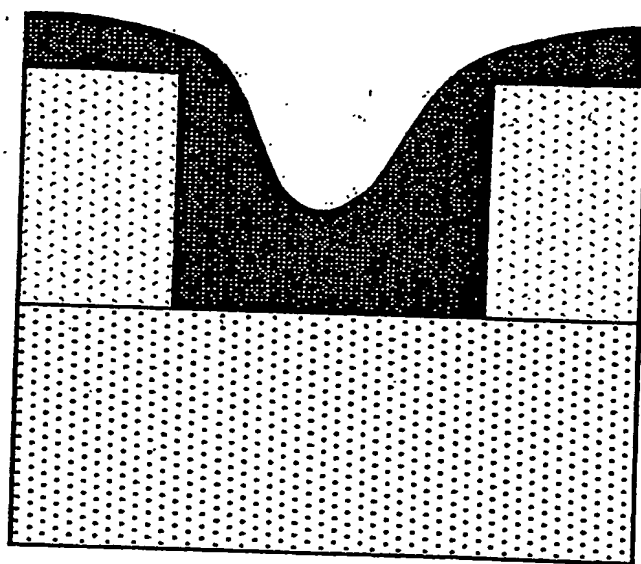


図 2 D

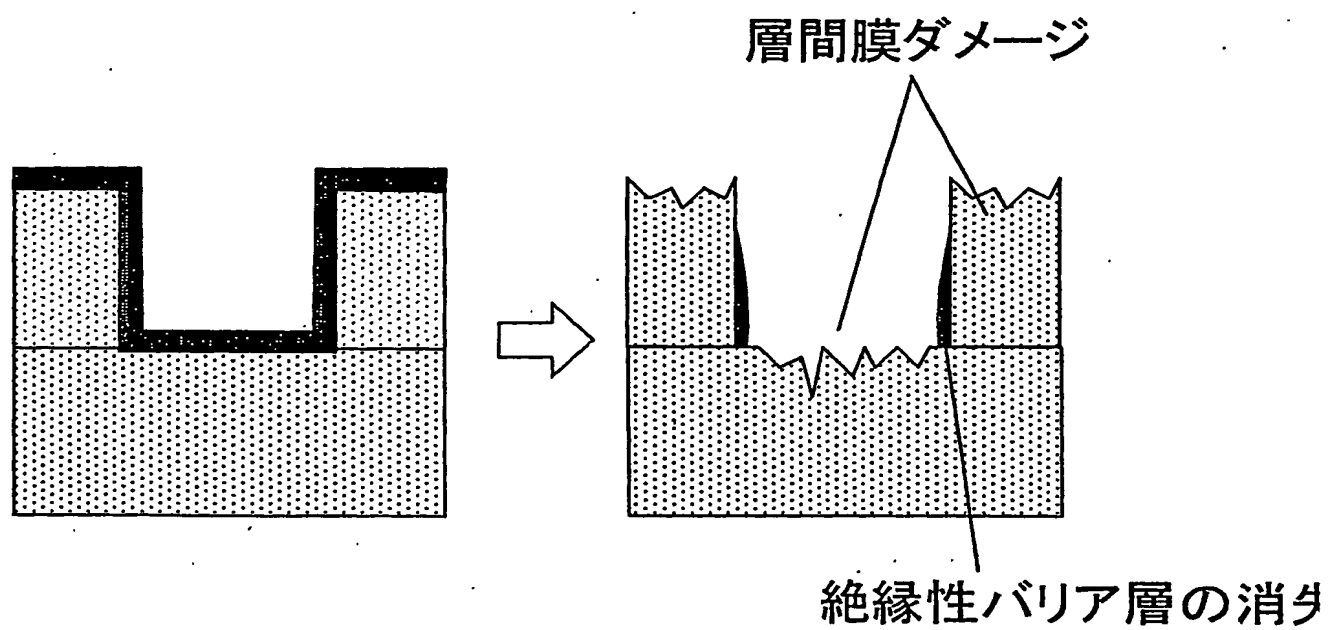


図 2 E

配線断面積低下

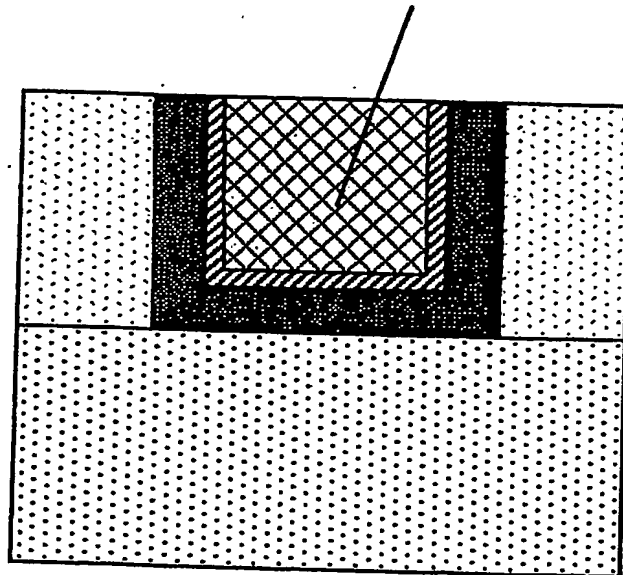


図 2 F

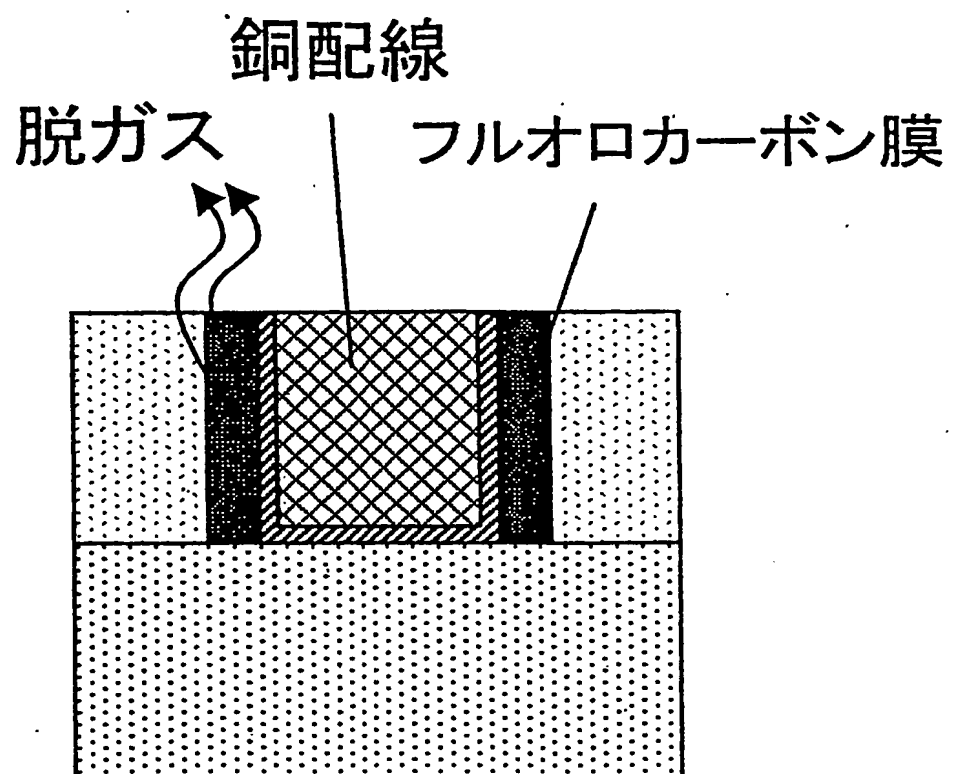


図 3 A

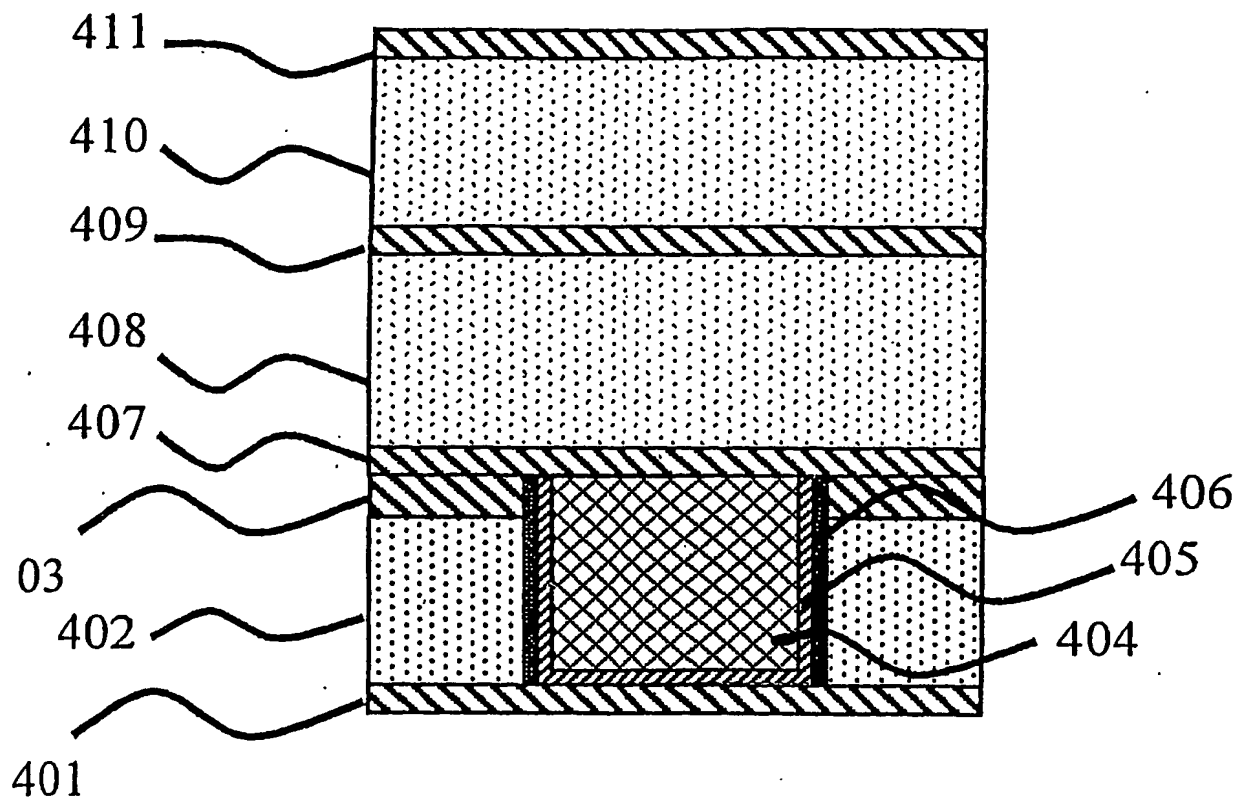




図 3 B

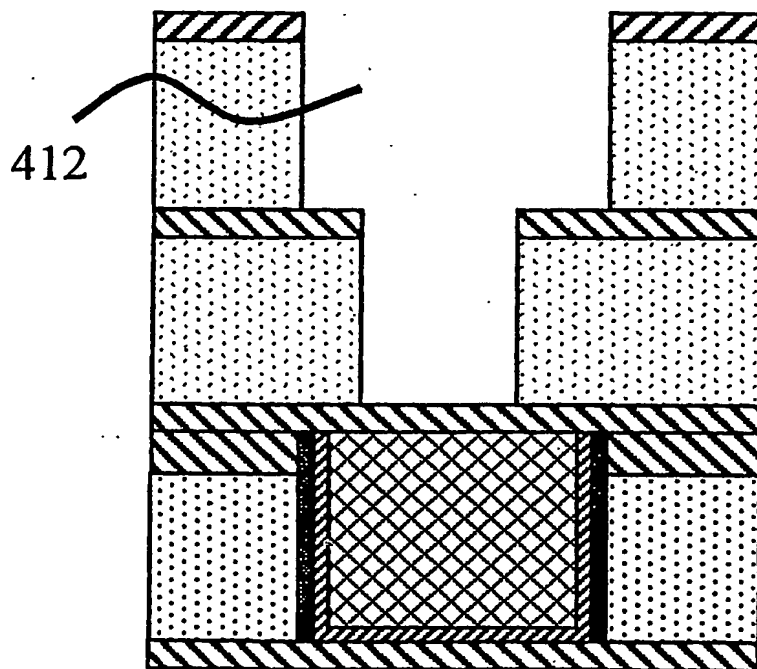


図 3 C

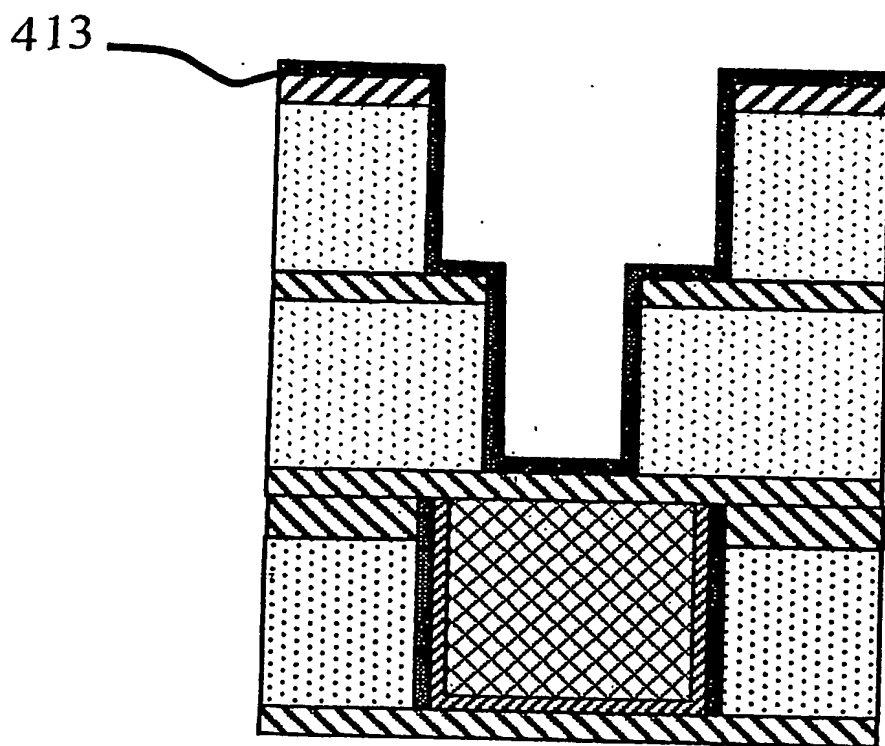


図 3 D

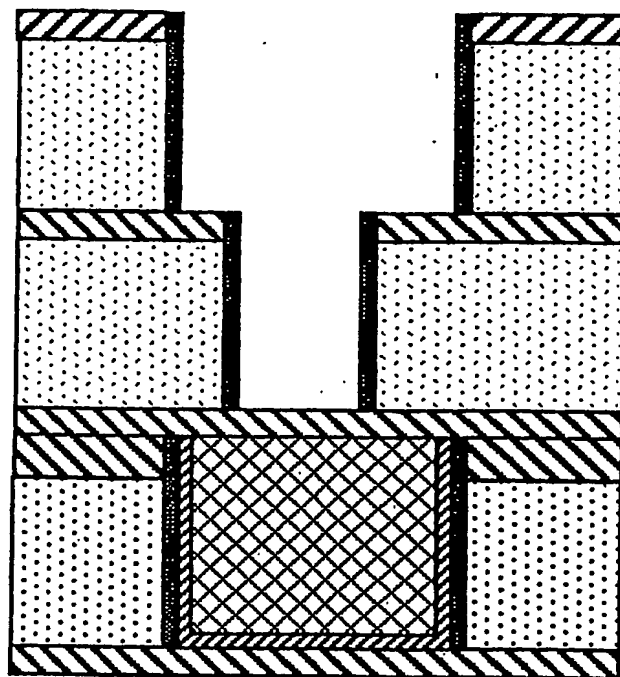


図 3 E

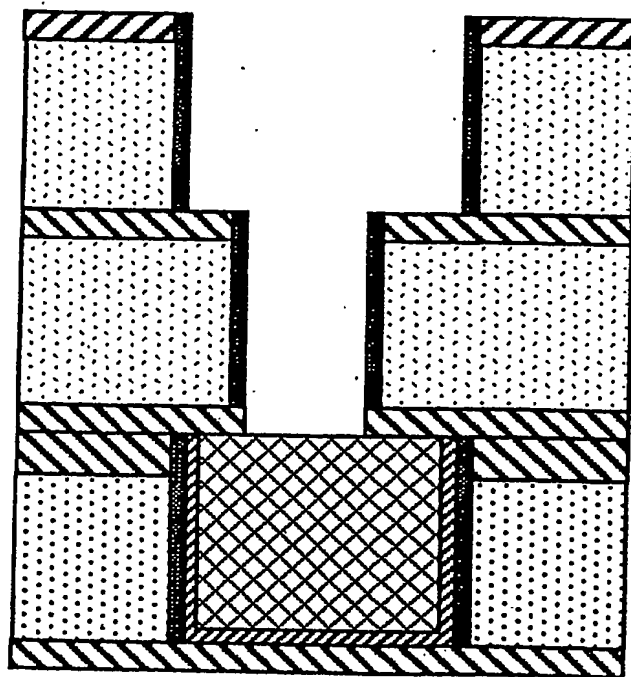


図 3 F

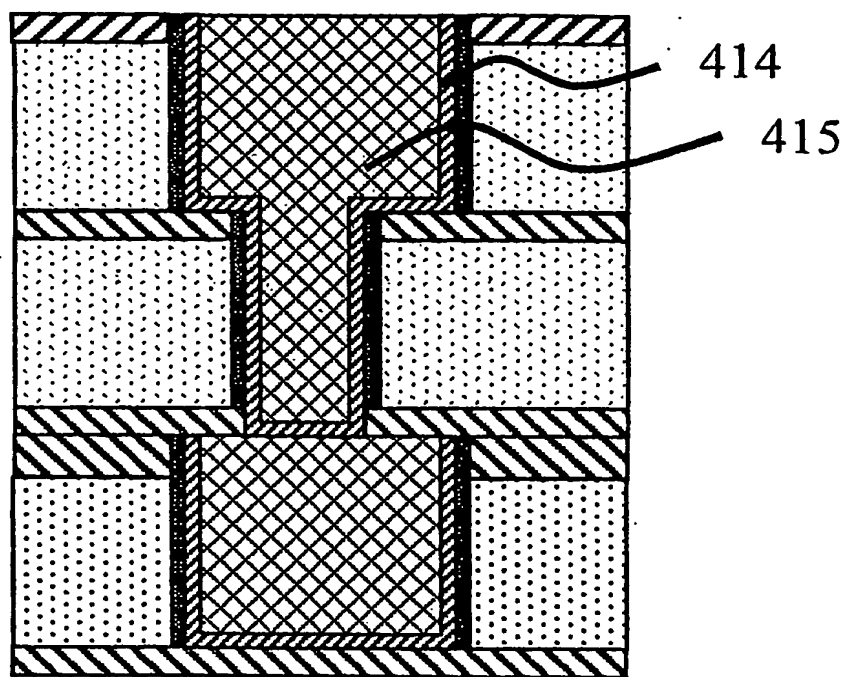


図 4 A

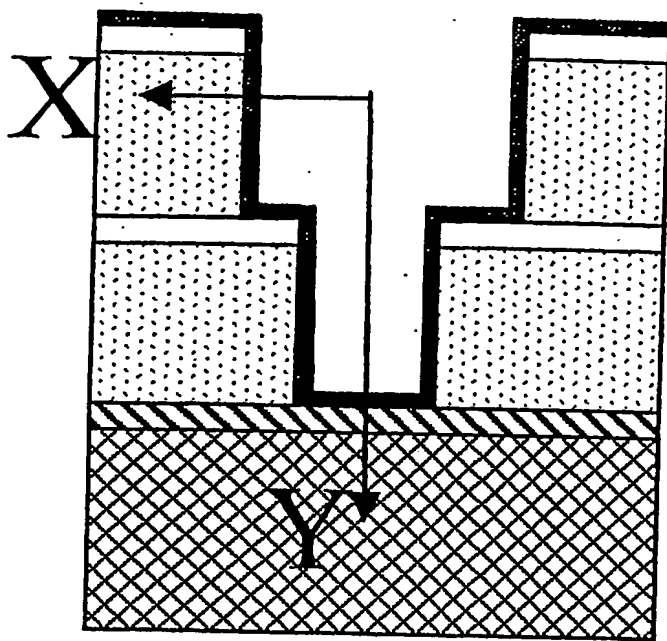


図 4 B

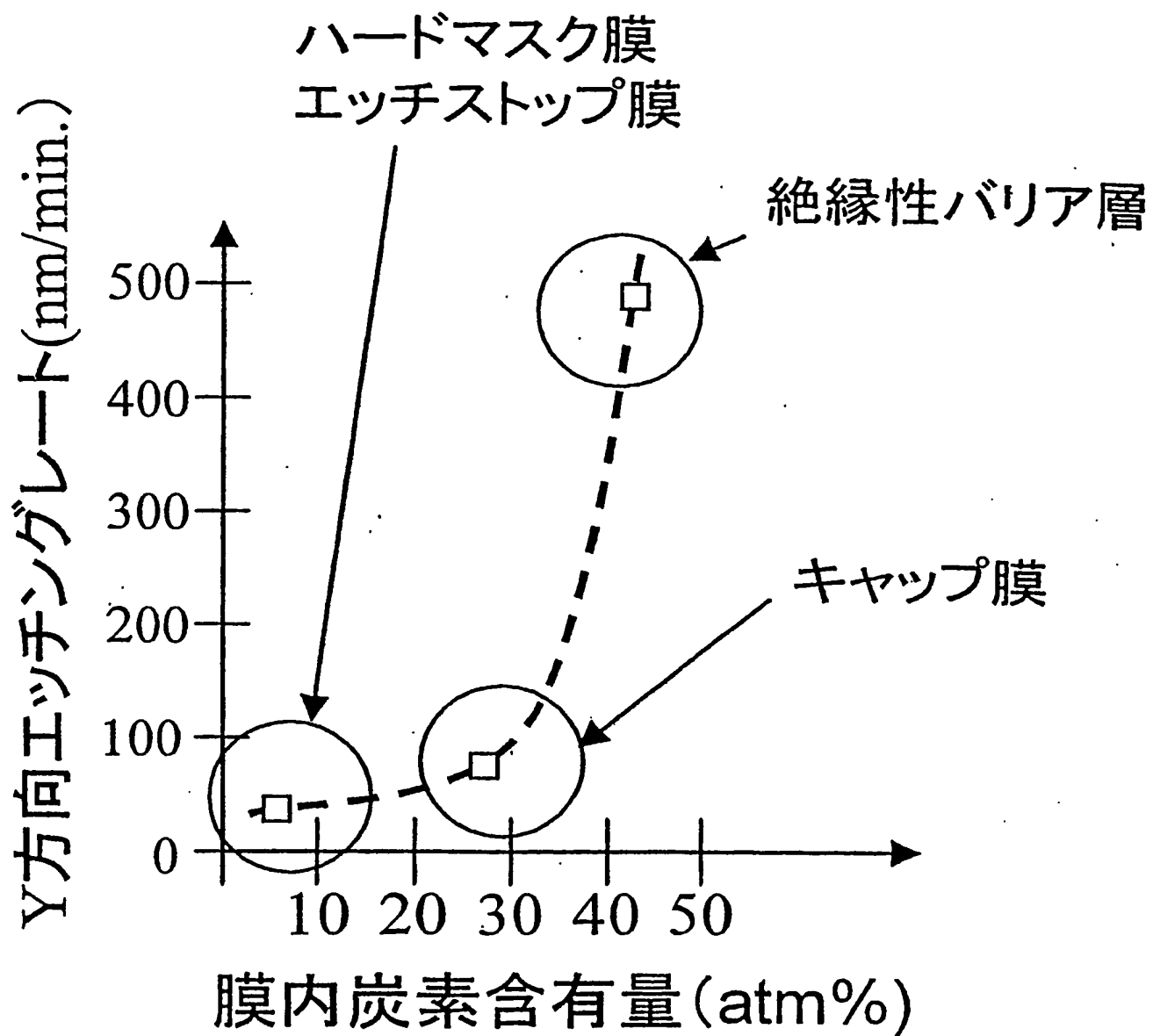


図 4 C

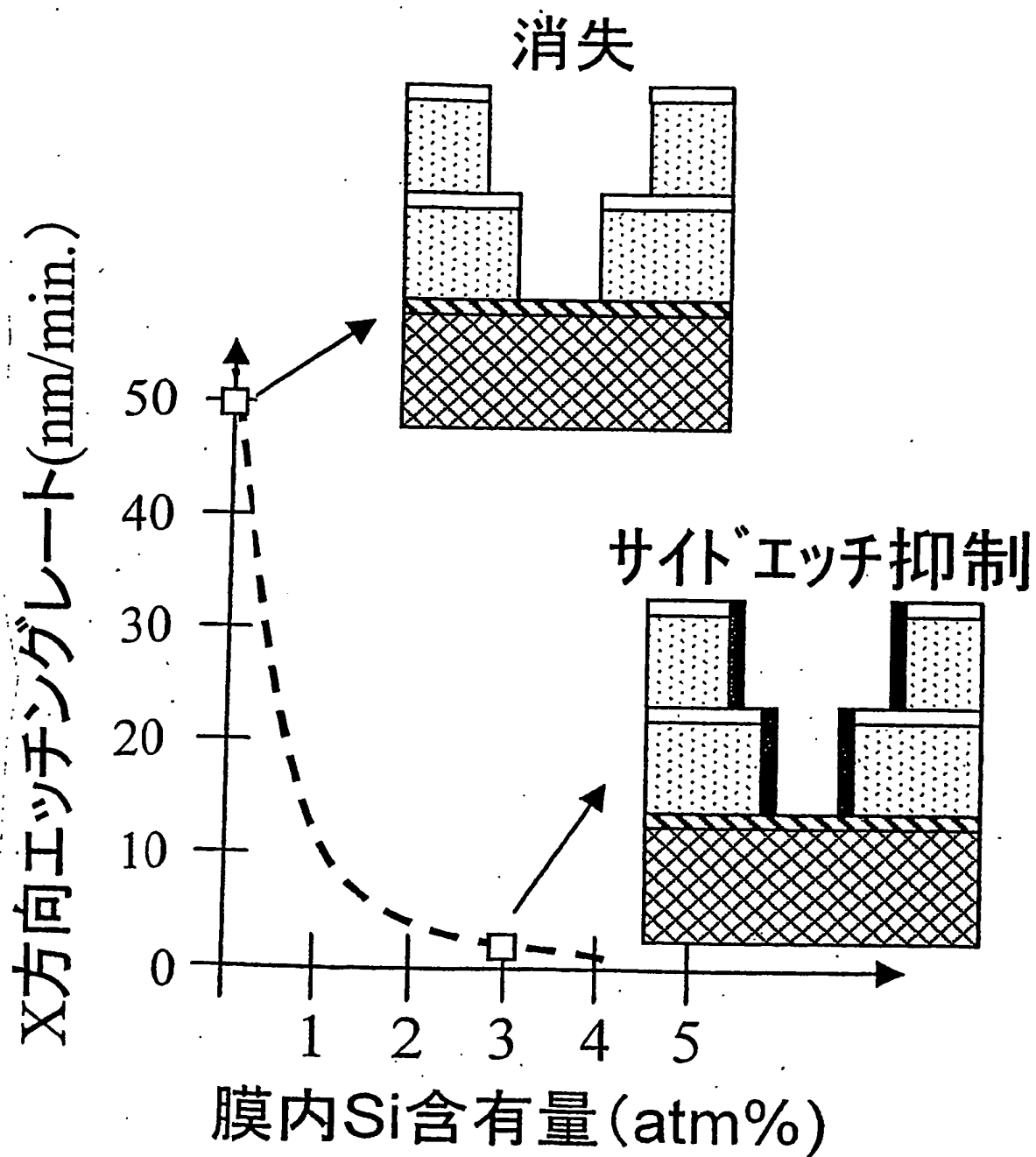




図 4 D

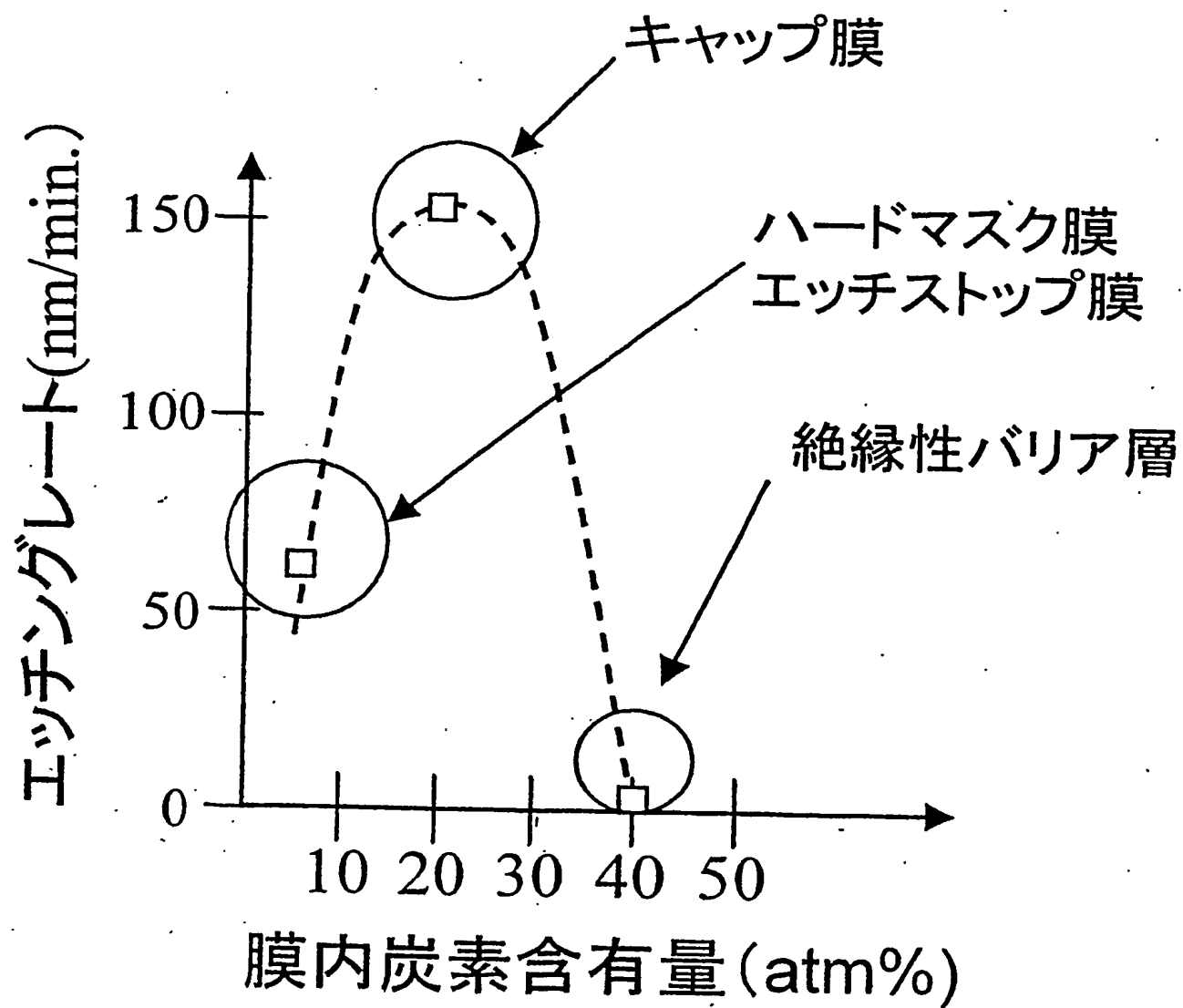


図 5 A

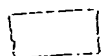
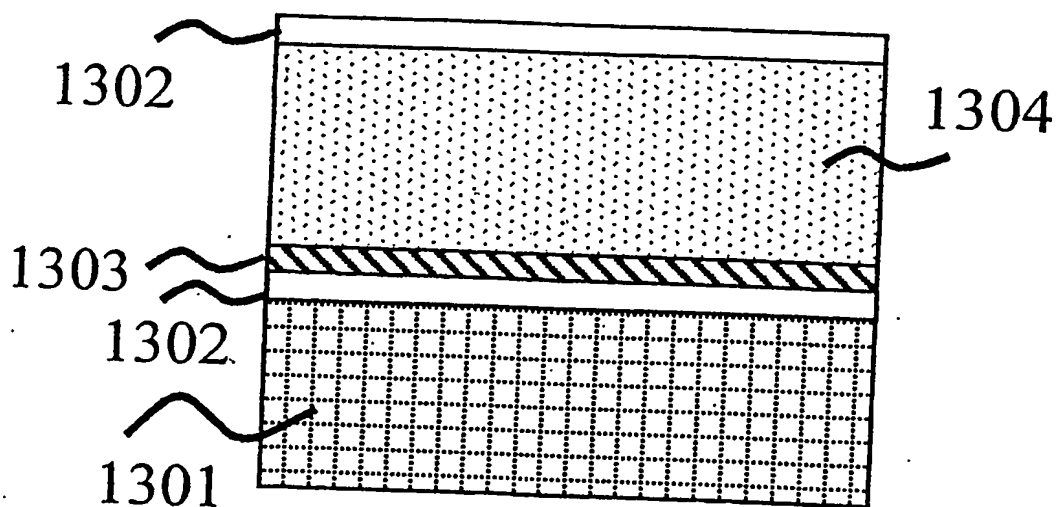


図 5 B

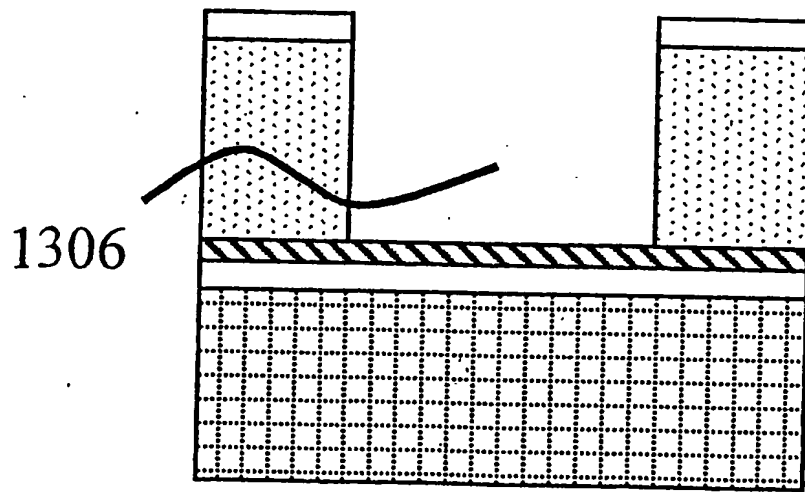


図 5 C

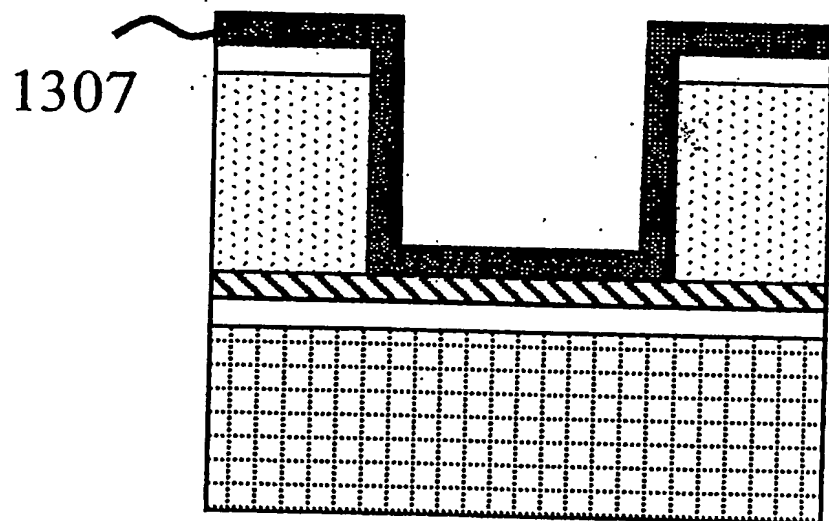


図 5 D

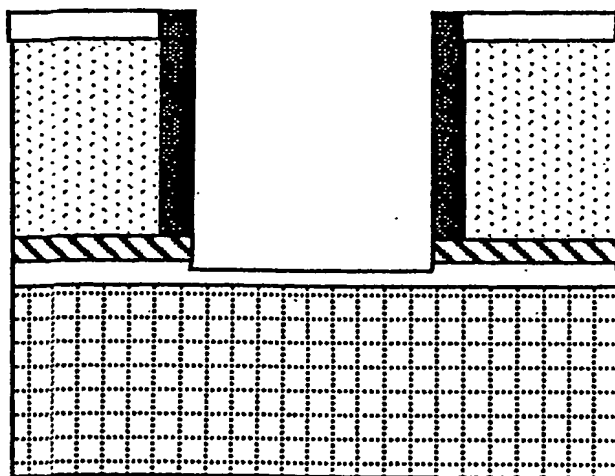


図 5 E

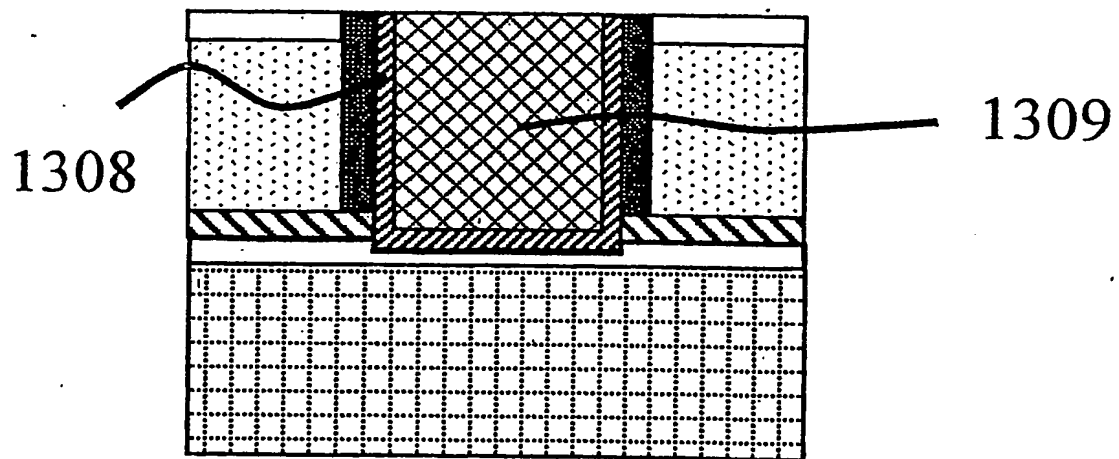
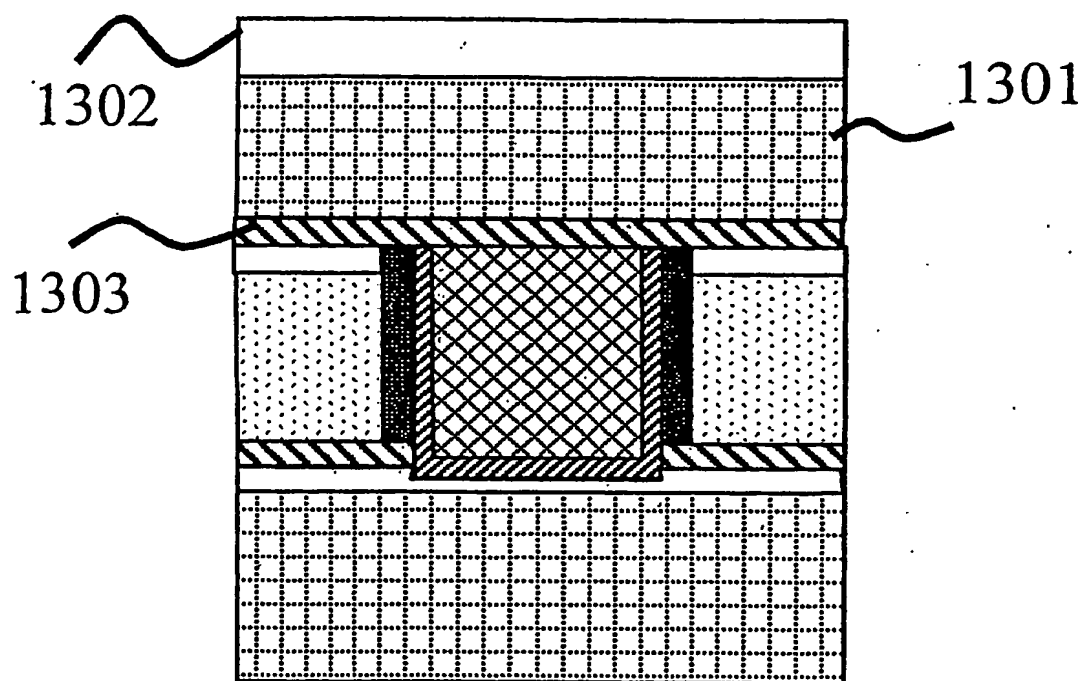


図 5 F



27/61

図 5 G

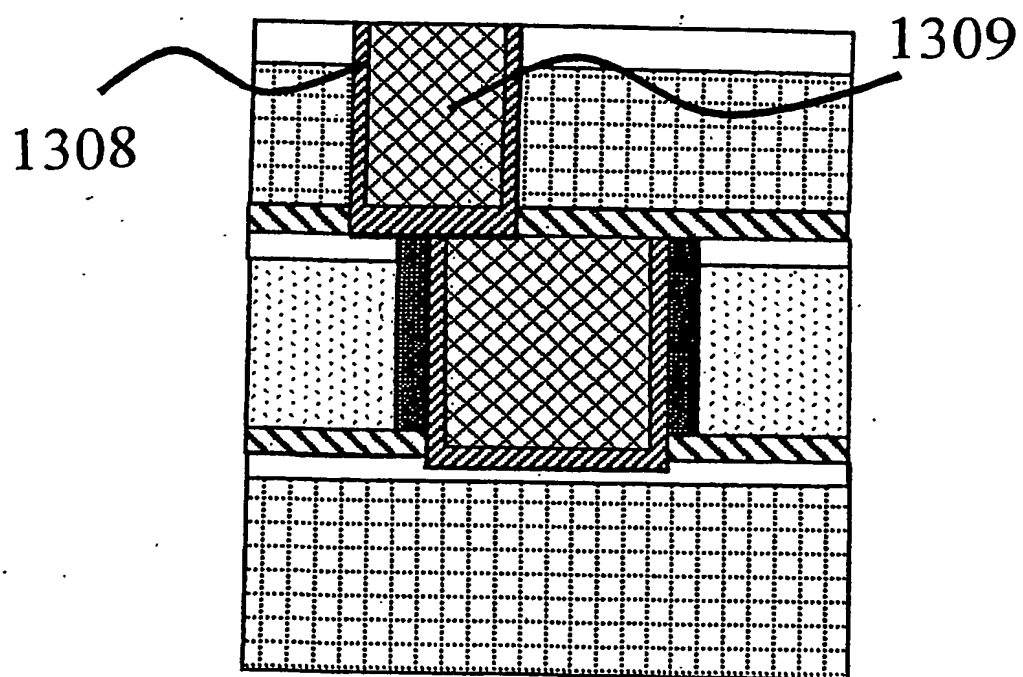
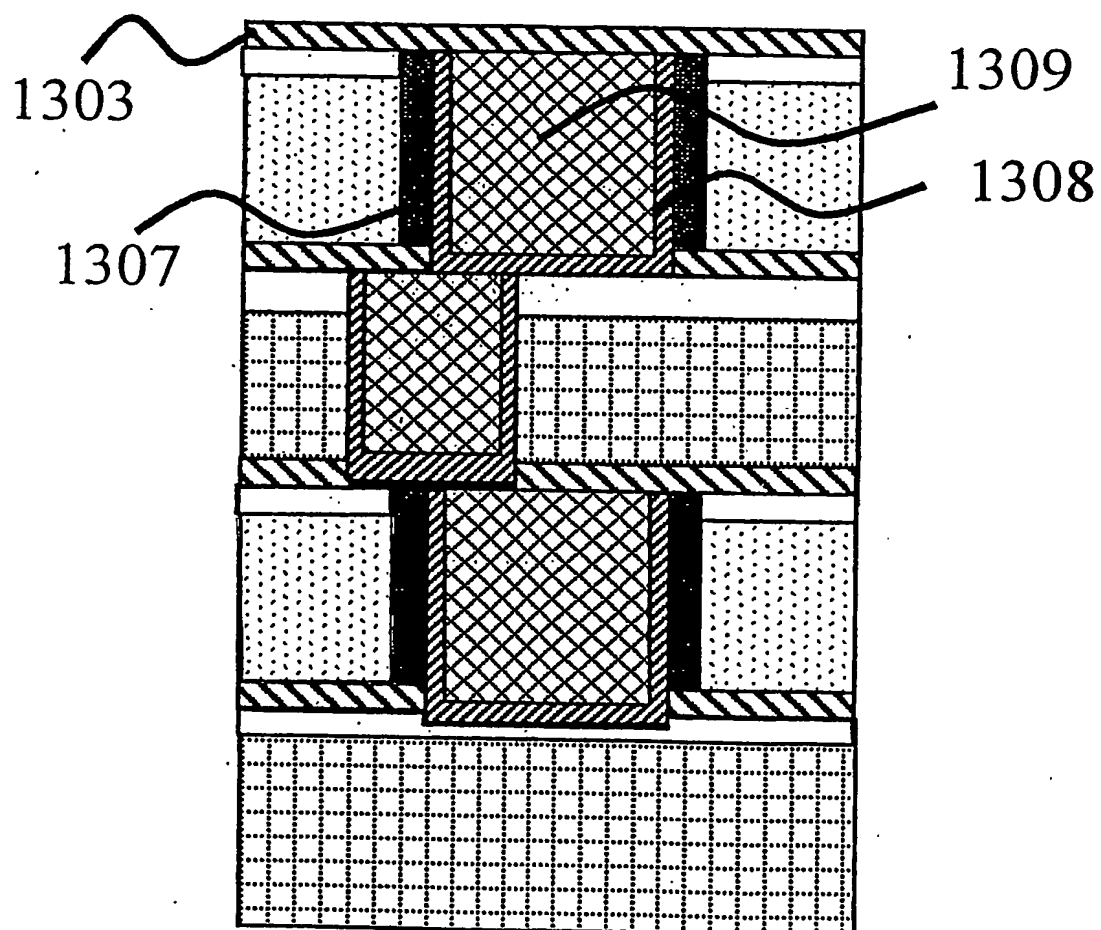






図 5 I



30/61

図 6 A

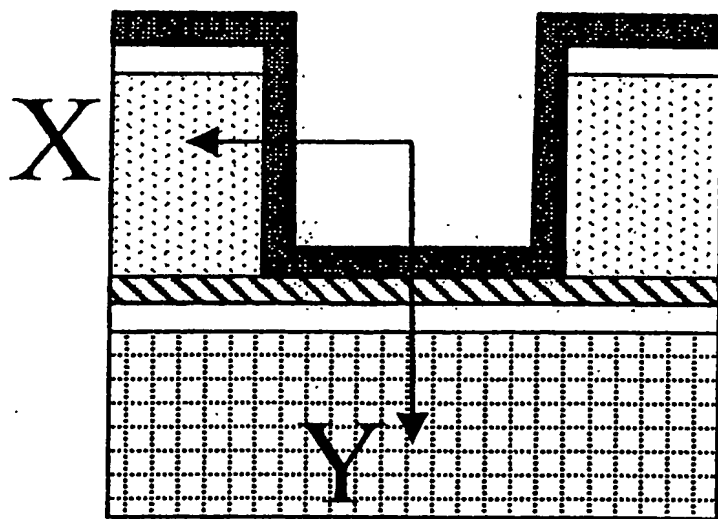


図 6 B

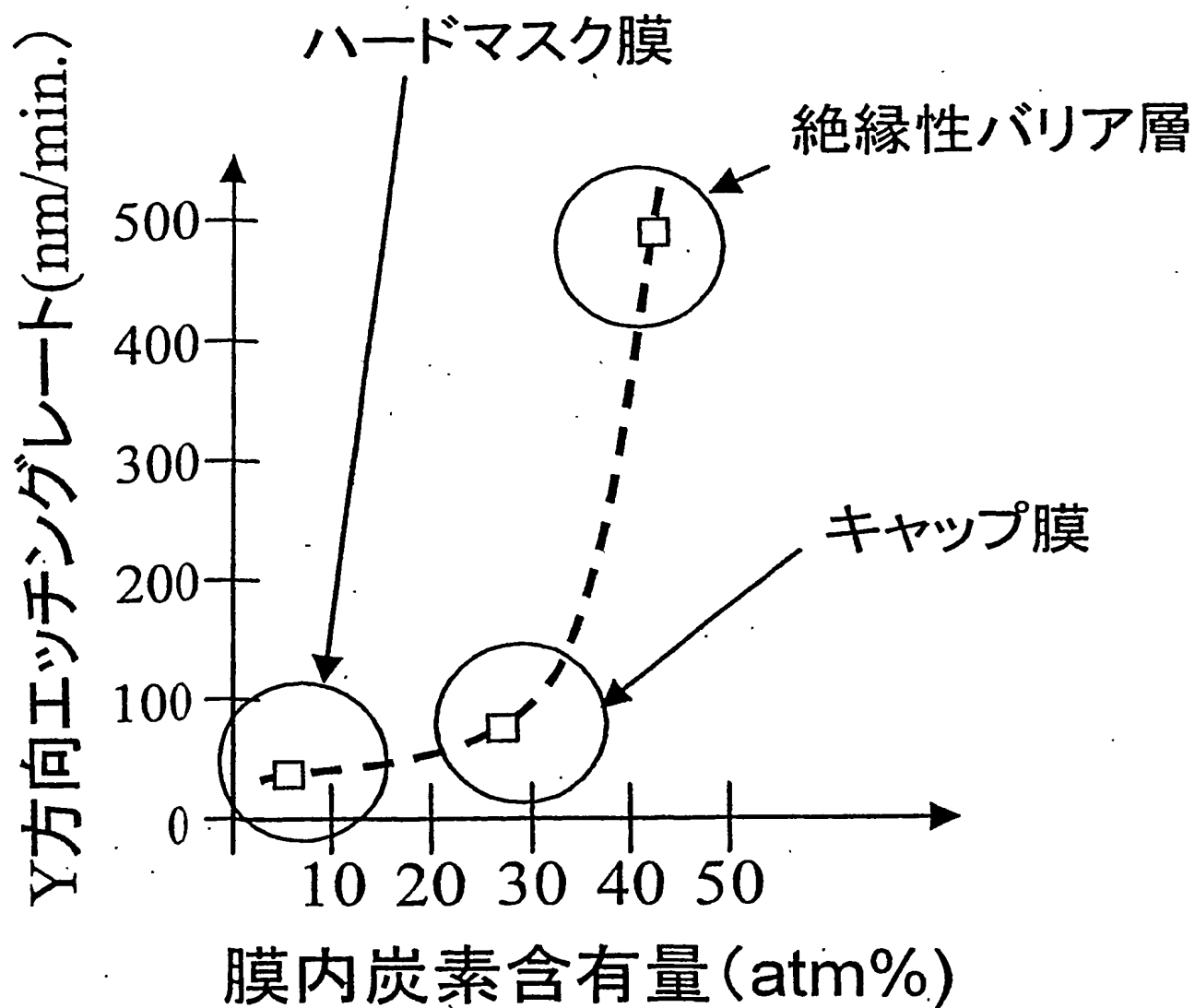


図 6 C

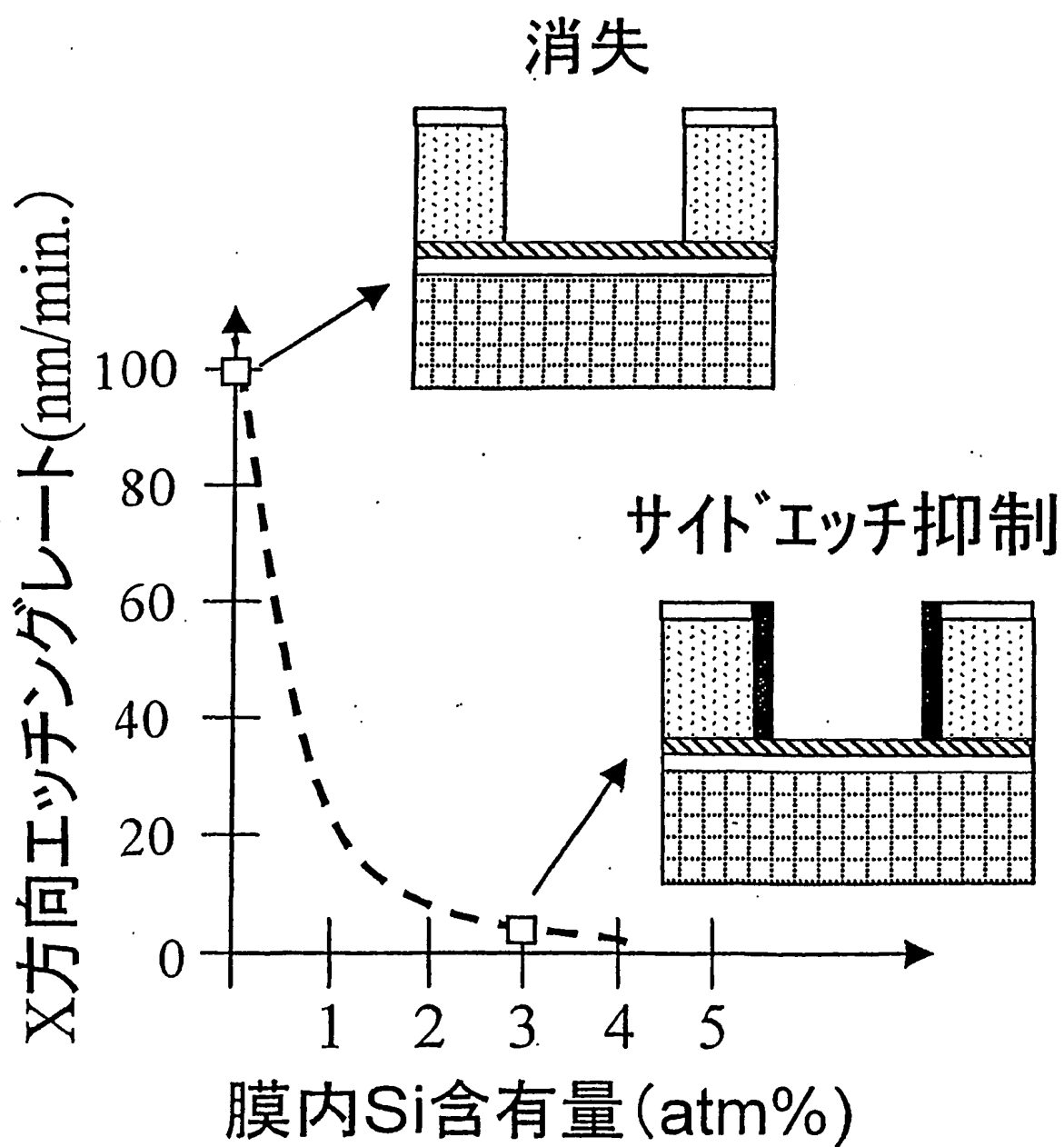


図 6 D

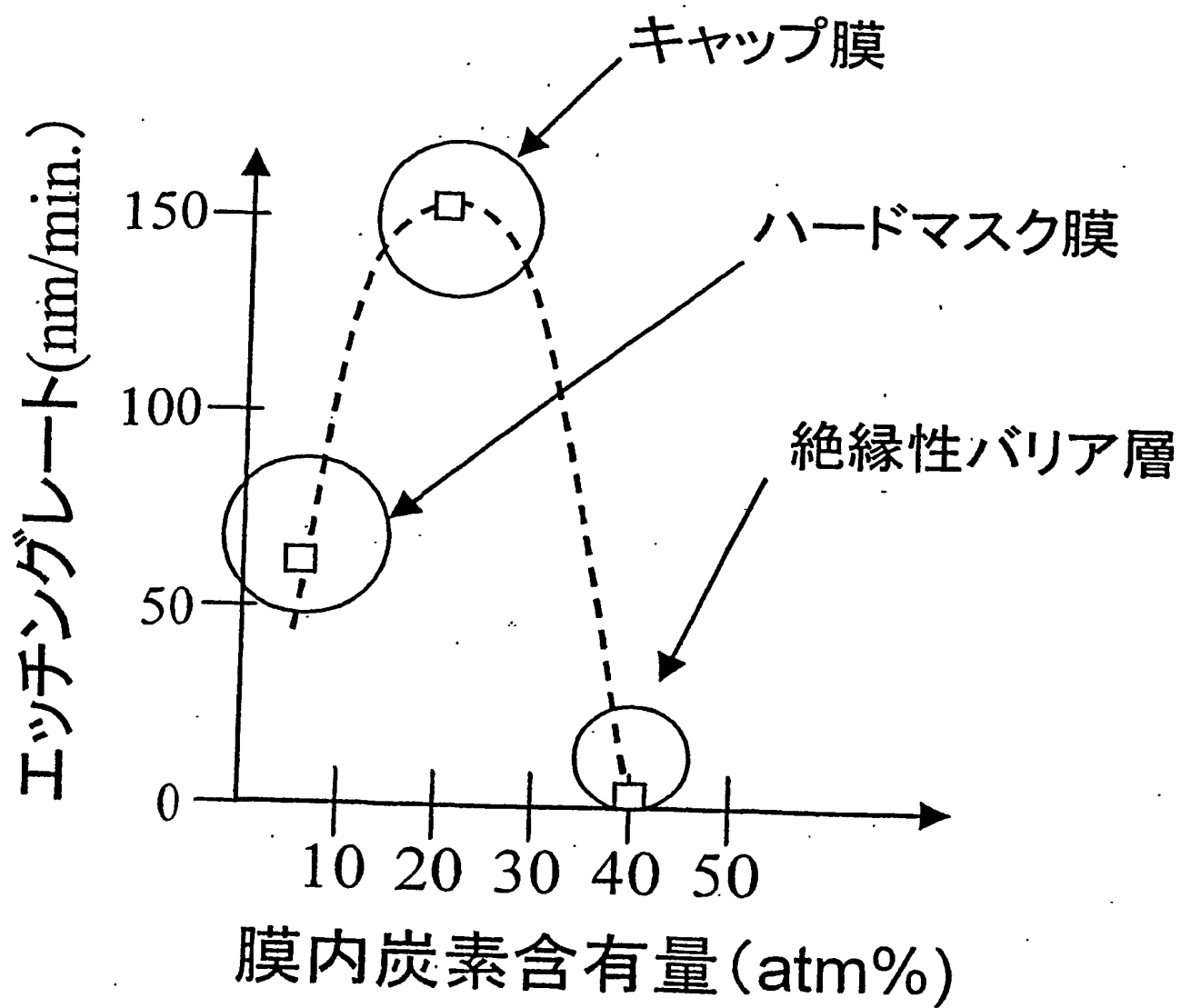


図 7 A

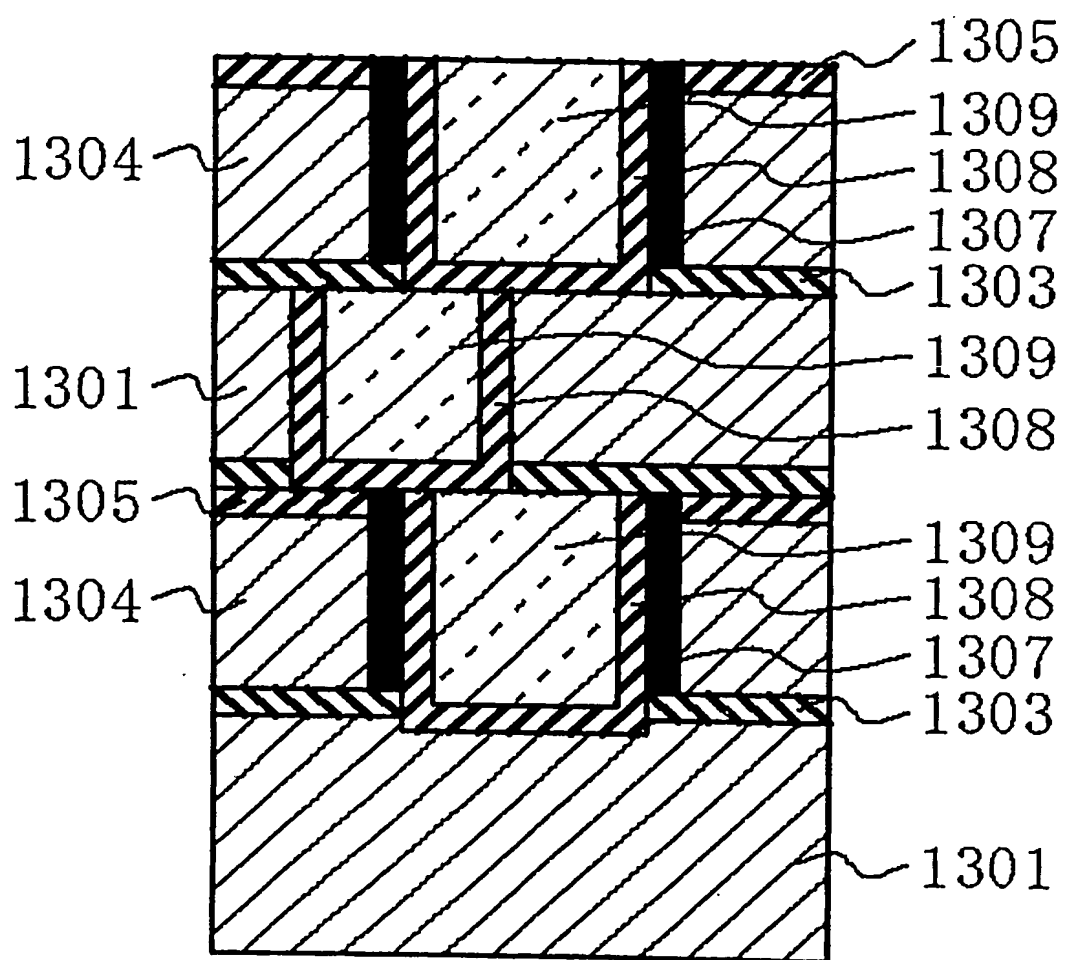


図 7 B

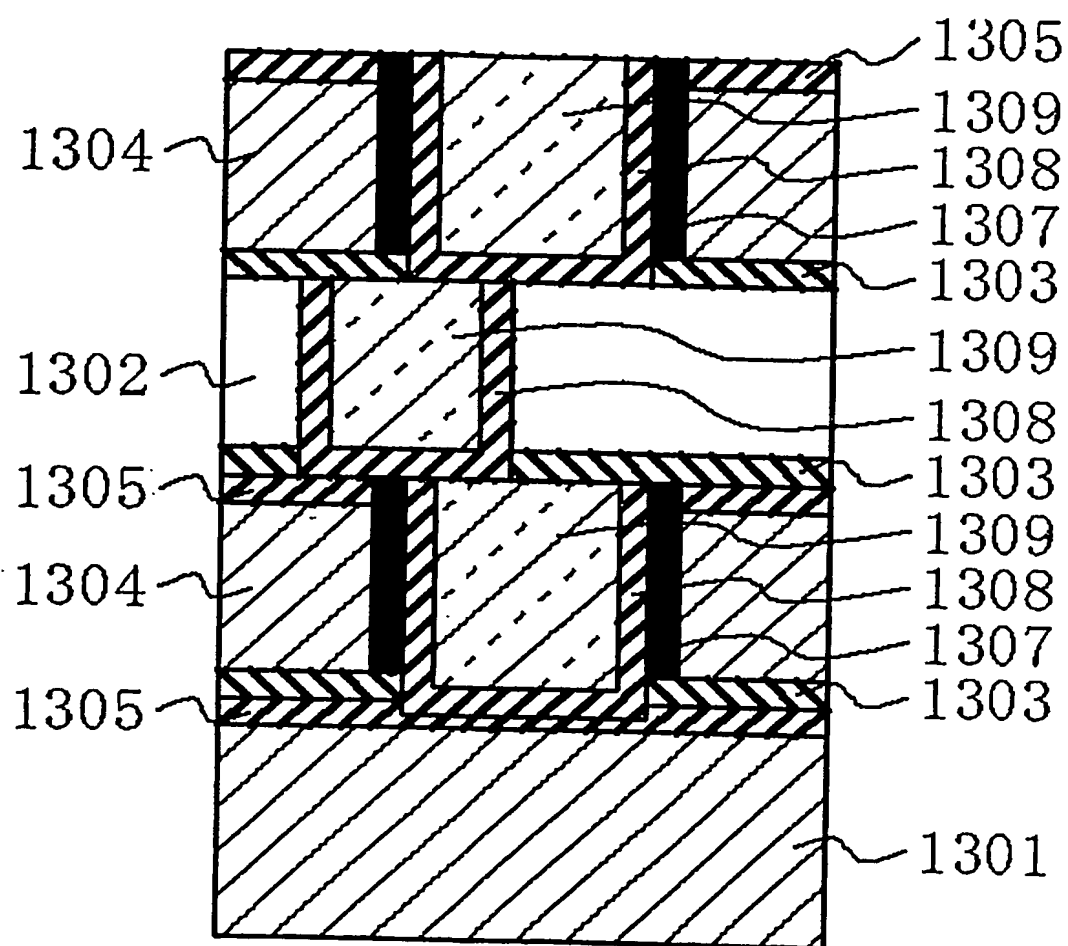
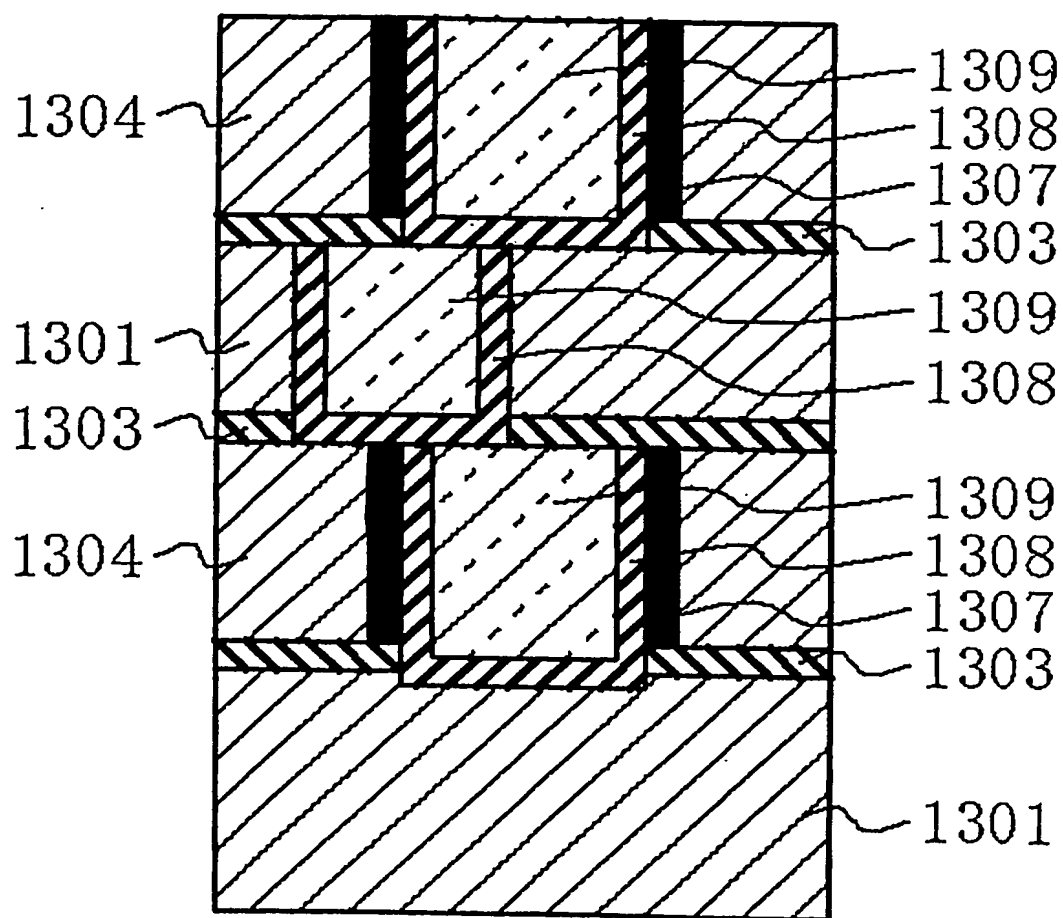




図 7 C



37/61

図 7 D

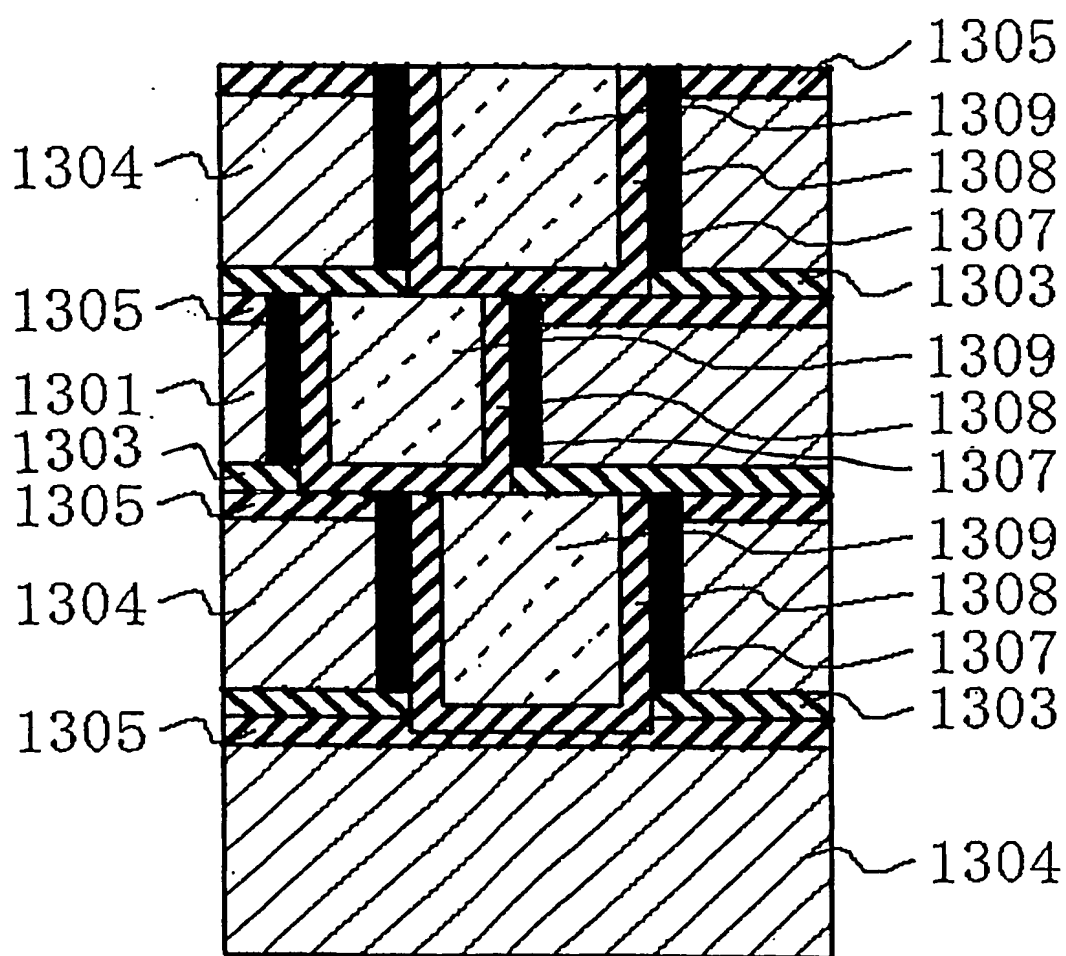


図 7 E

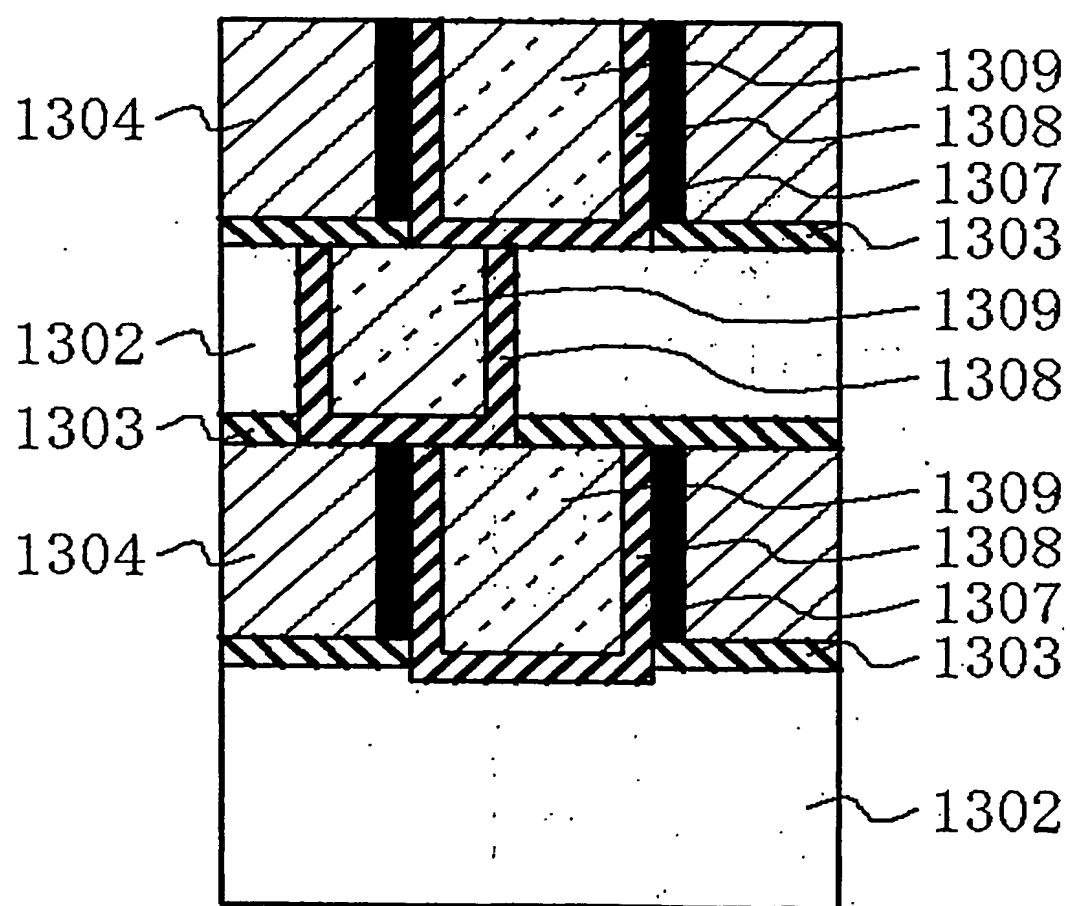


図 7 F

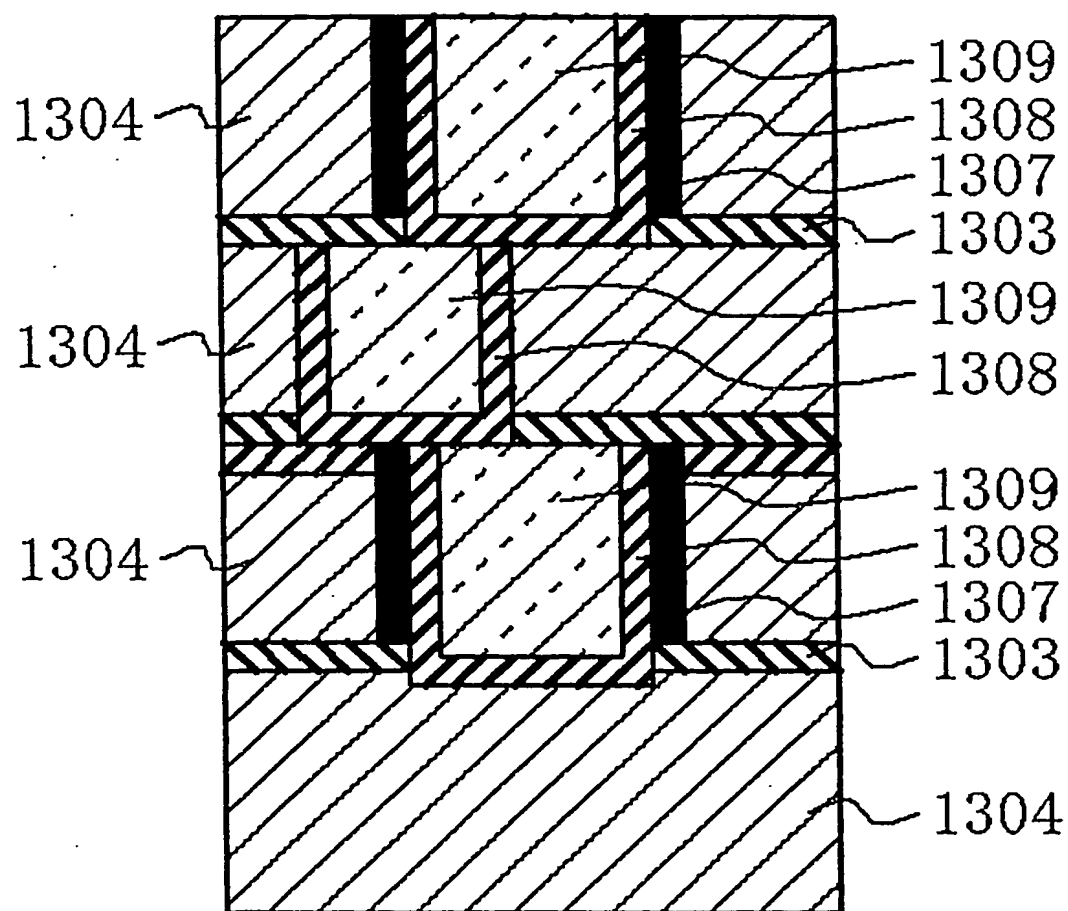


図 8 A

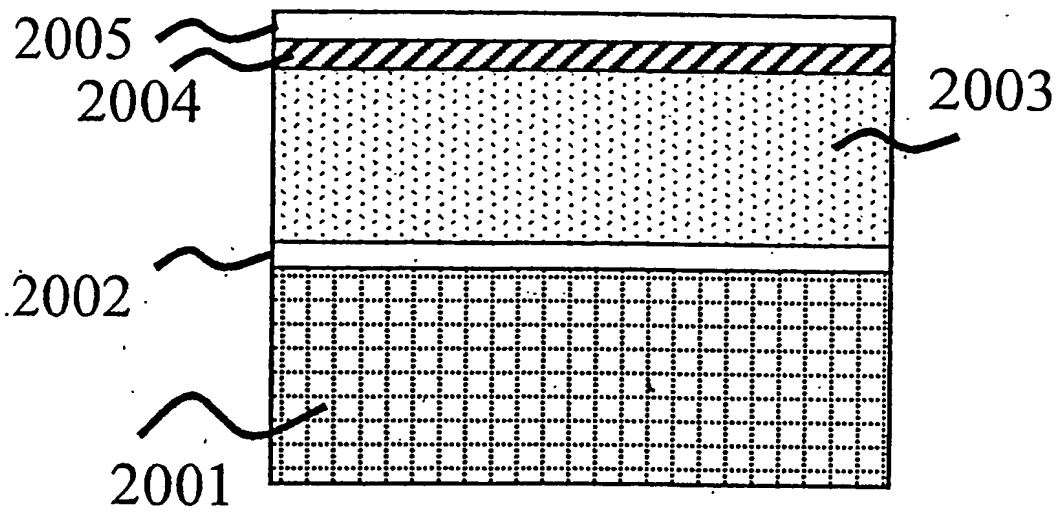


図 8 B

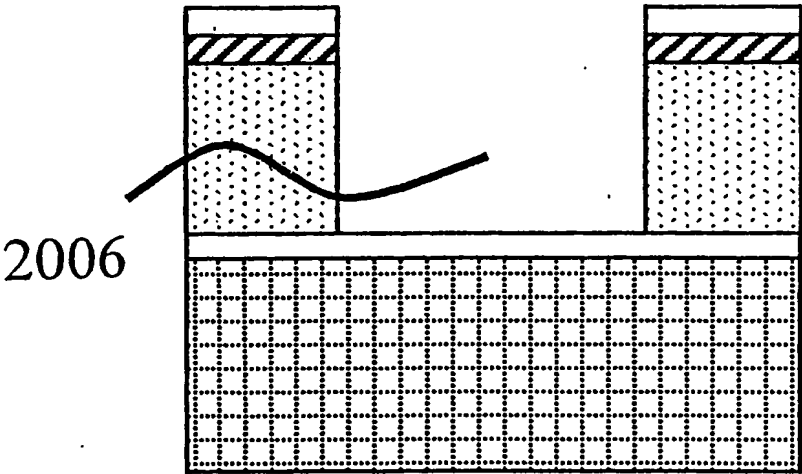


図 8 C

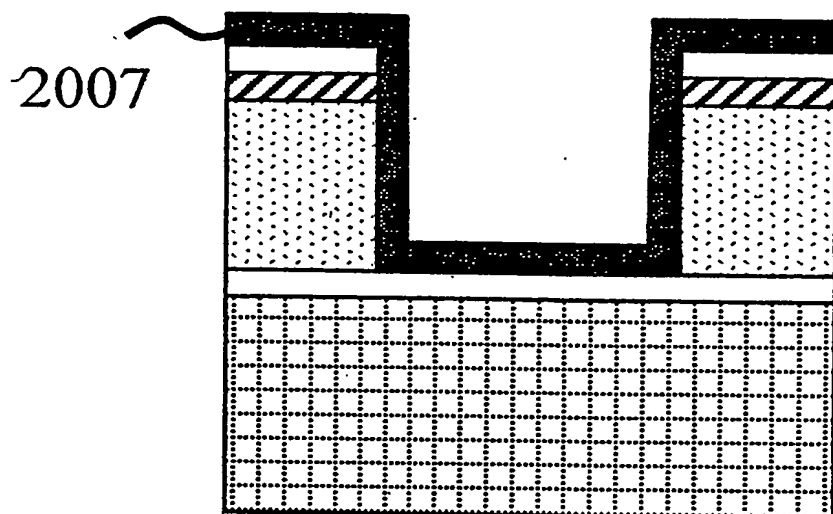


図 8 D

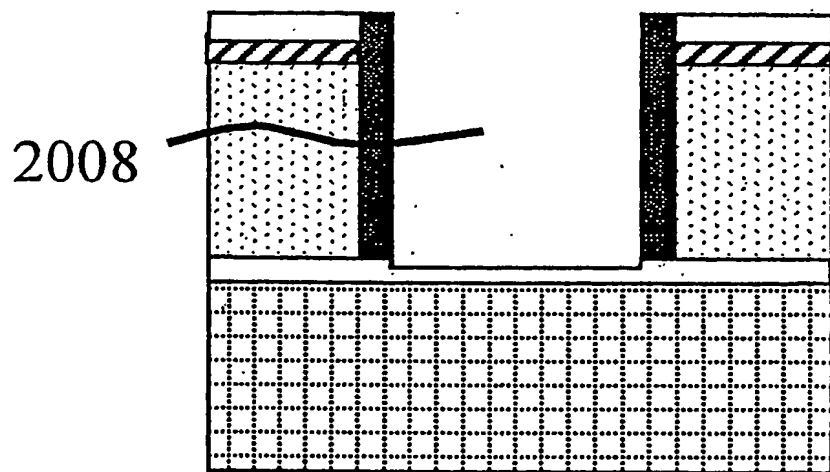
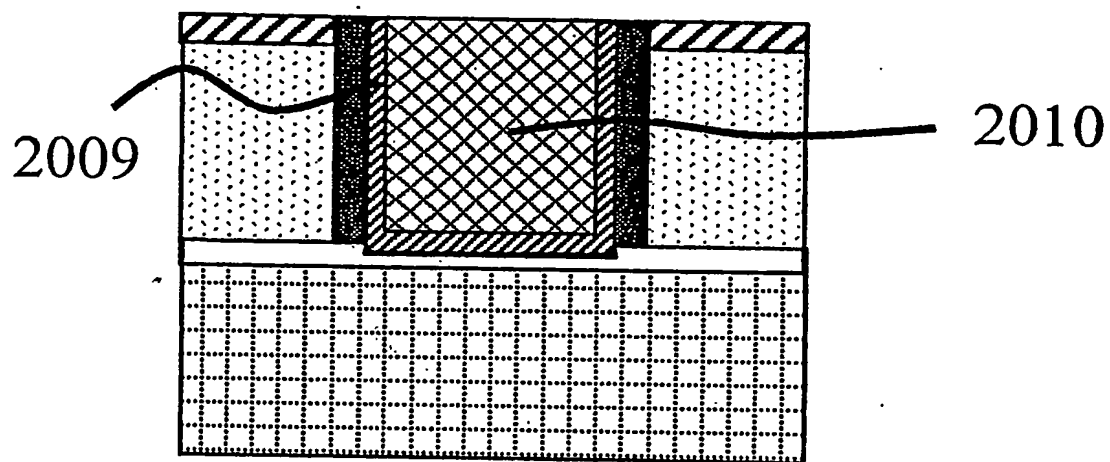




図 8 E



45/61

図 8 F

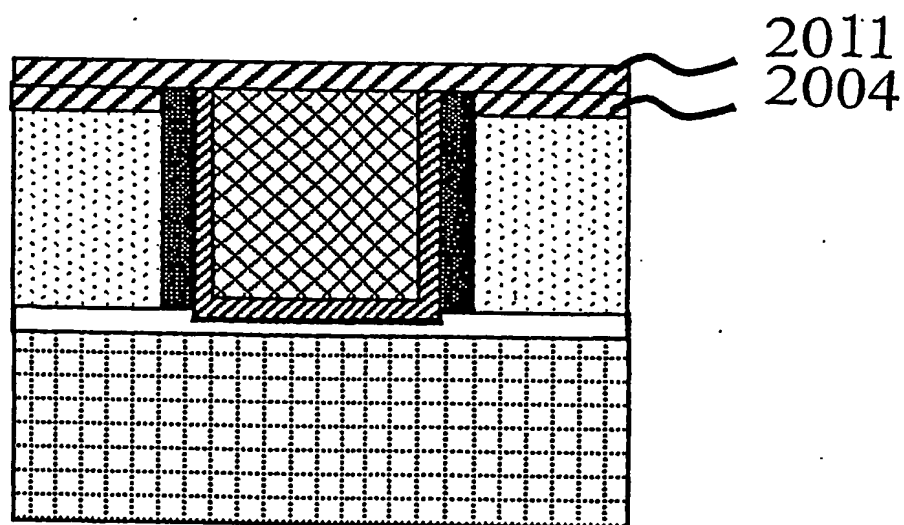


図 9 A

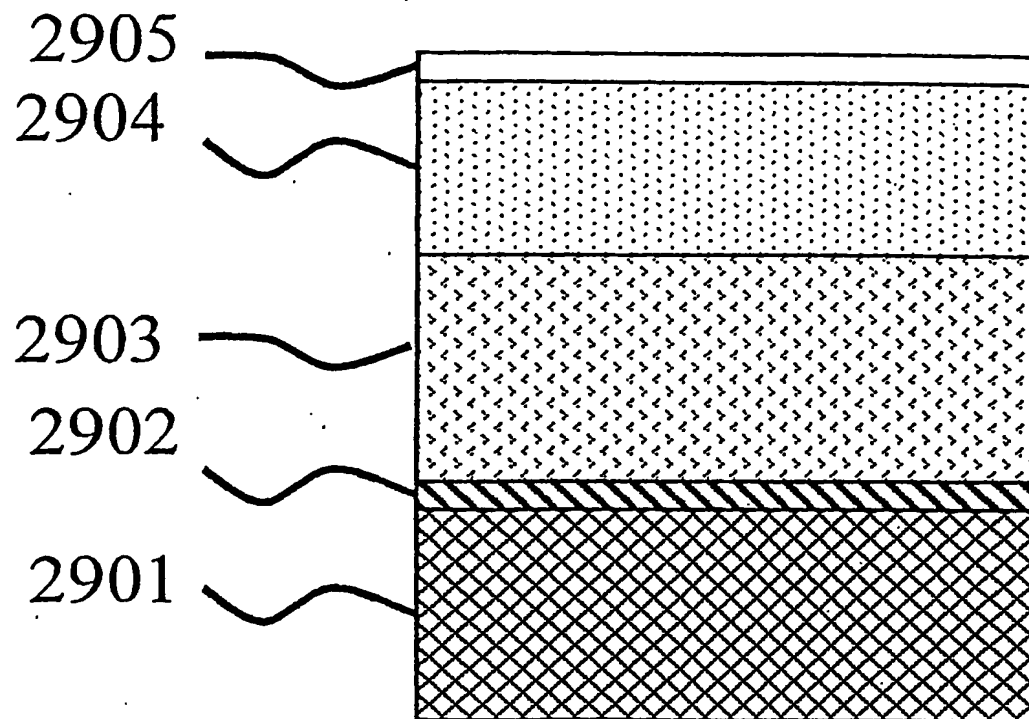


図 9 B

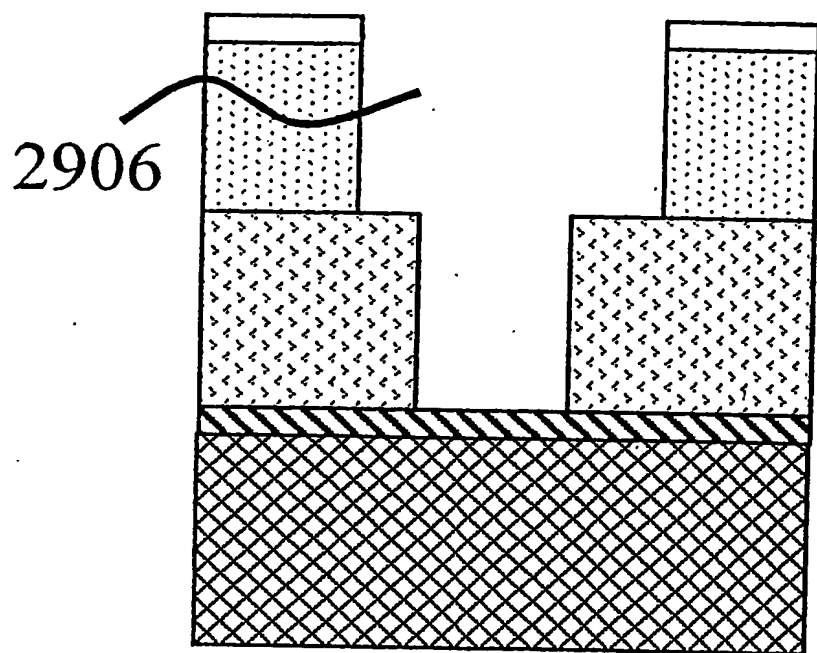


図 9 C

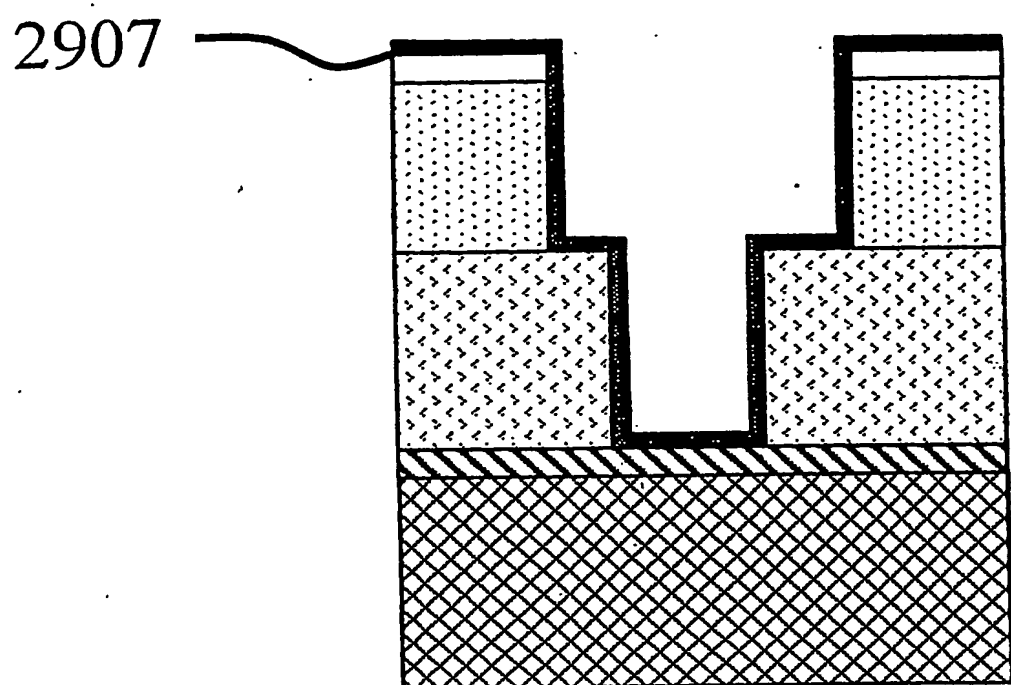


図 9 D

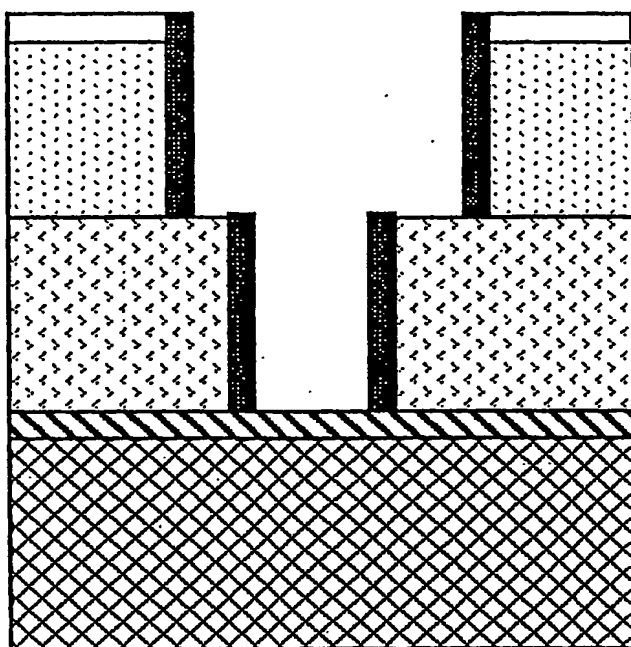
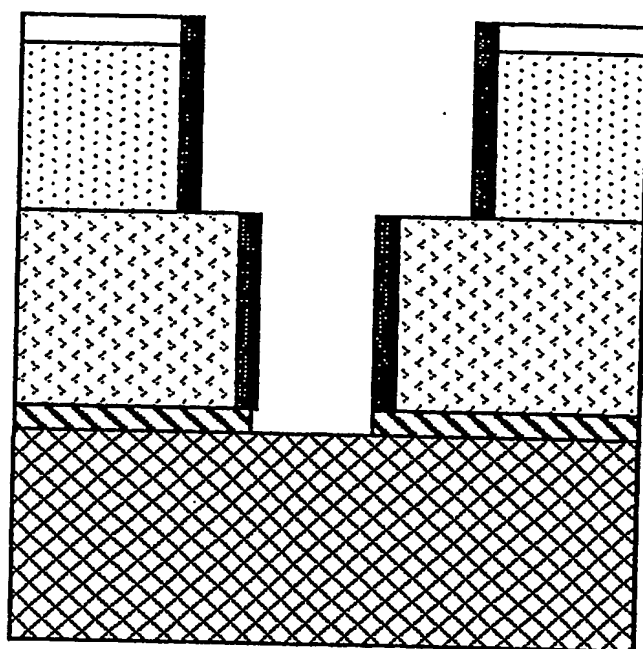


図 9 E



51/61

図 9 F

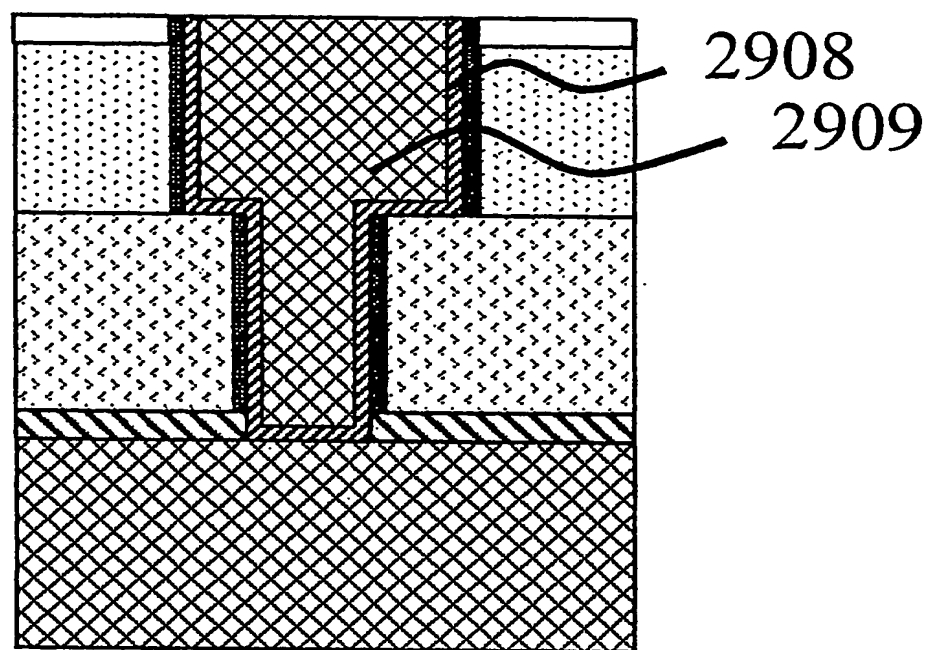




図 10 A

多孔質 SiOCH  
(2900nm)

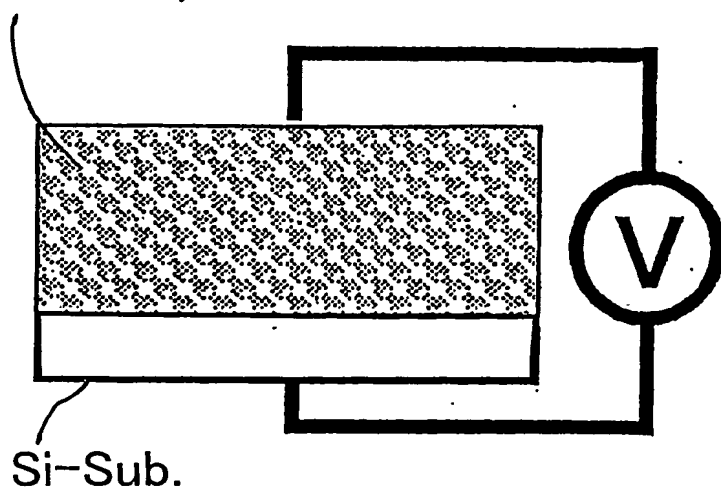


図 1 0 B

多孔質 SiOCH  
(2900nm)

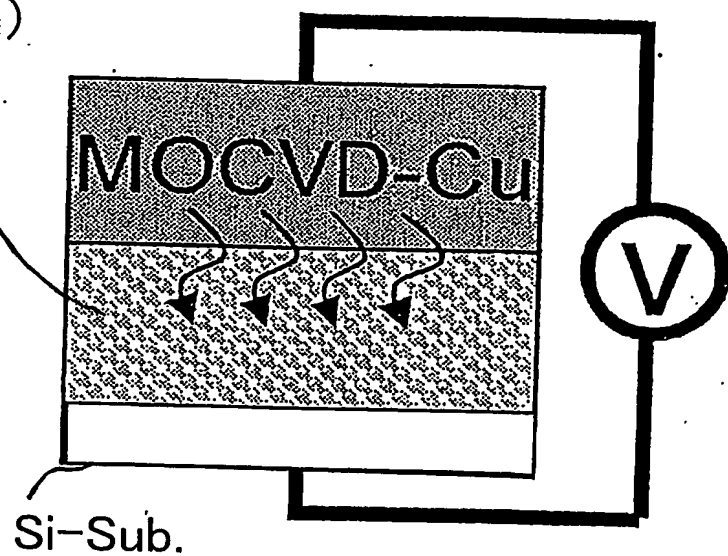
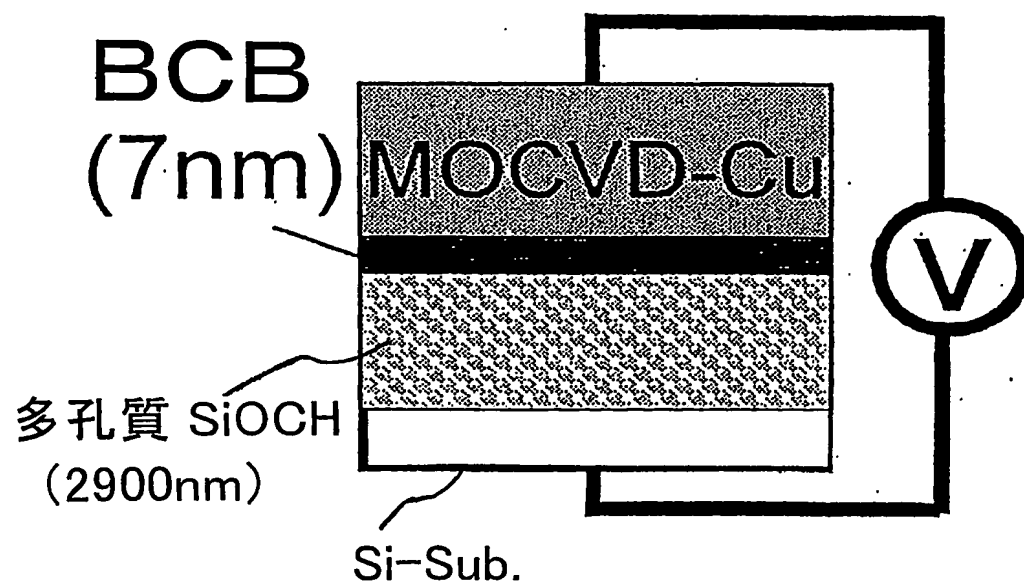


図 10 C



55/61

図 1 1

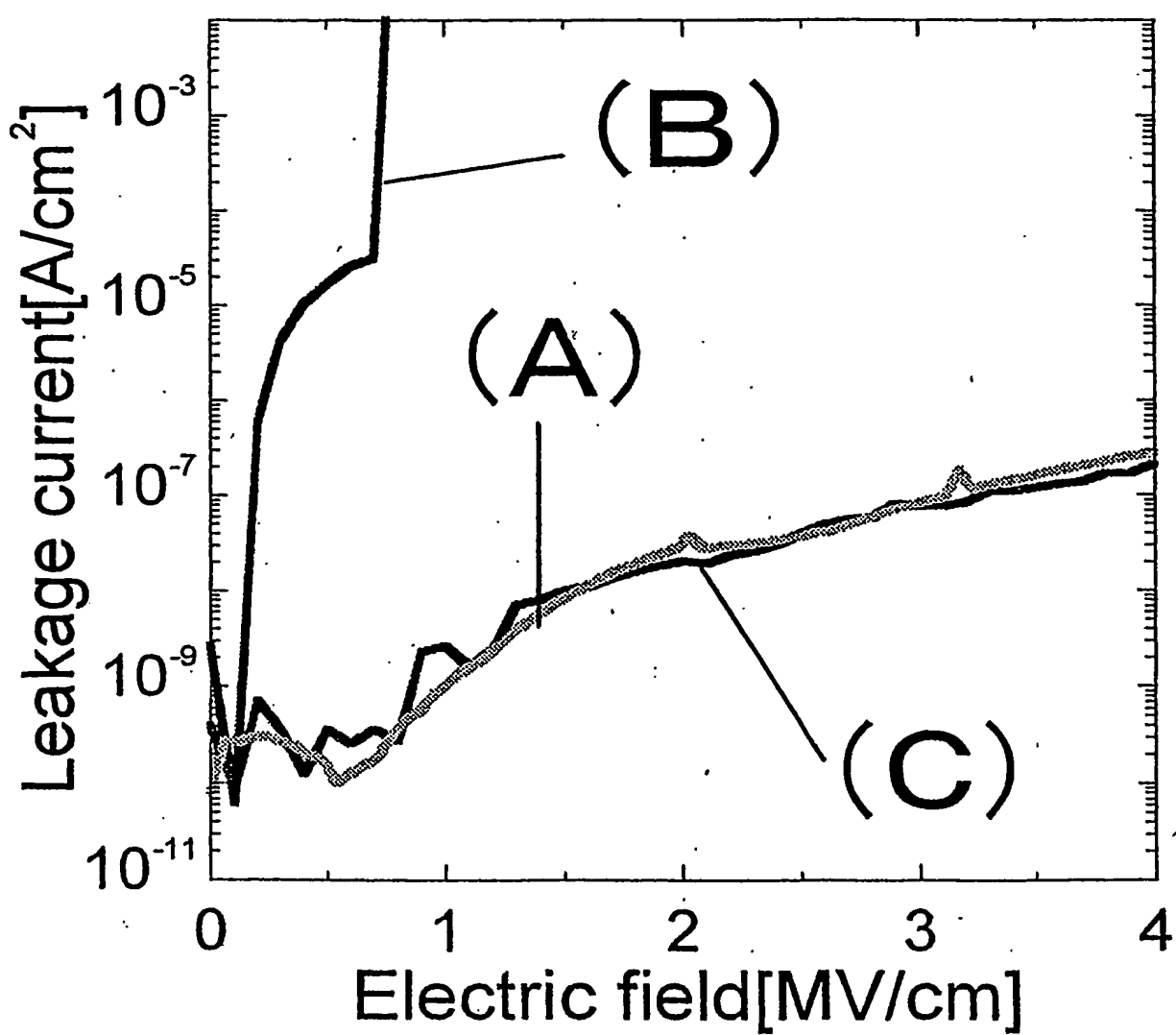
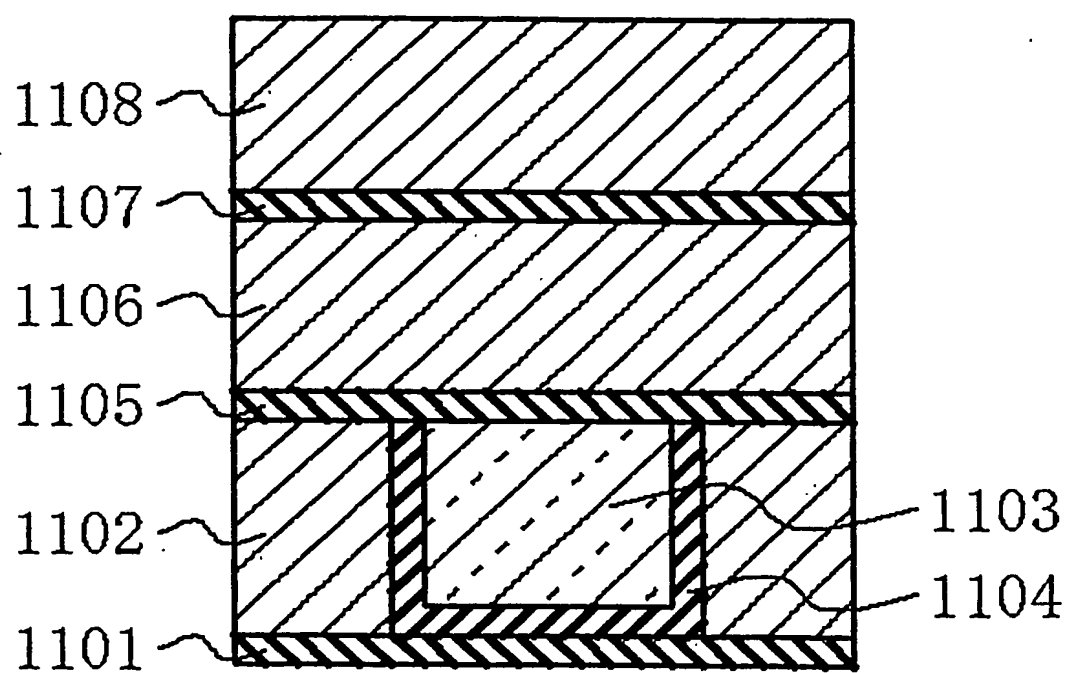


図 1 2 A



57/61

図 1 2 B

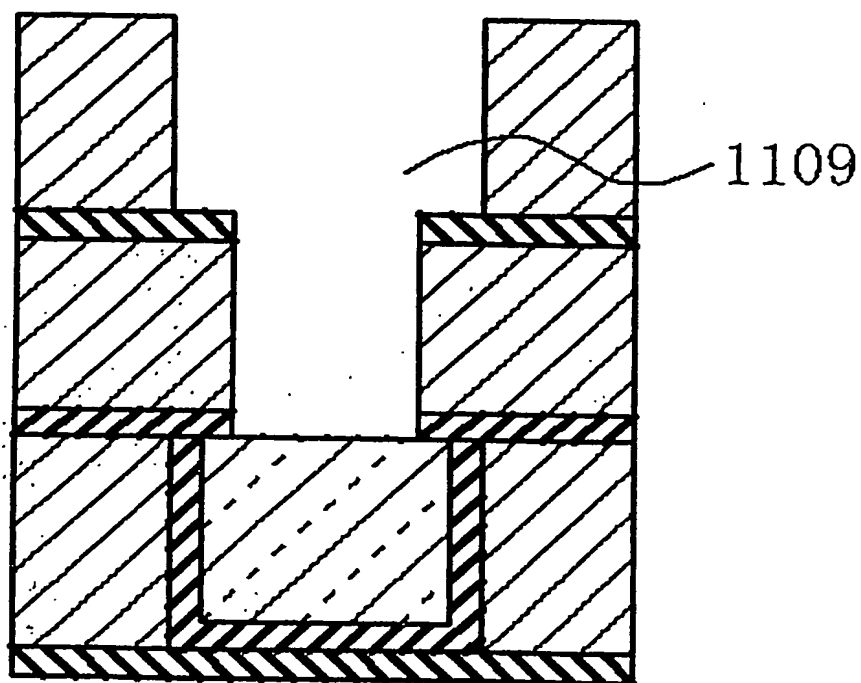


図 1 2 C

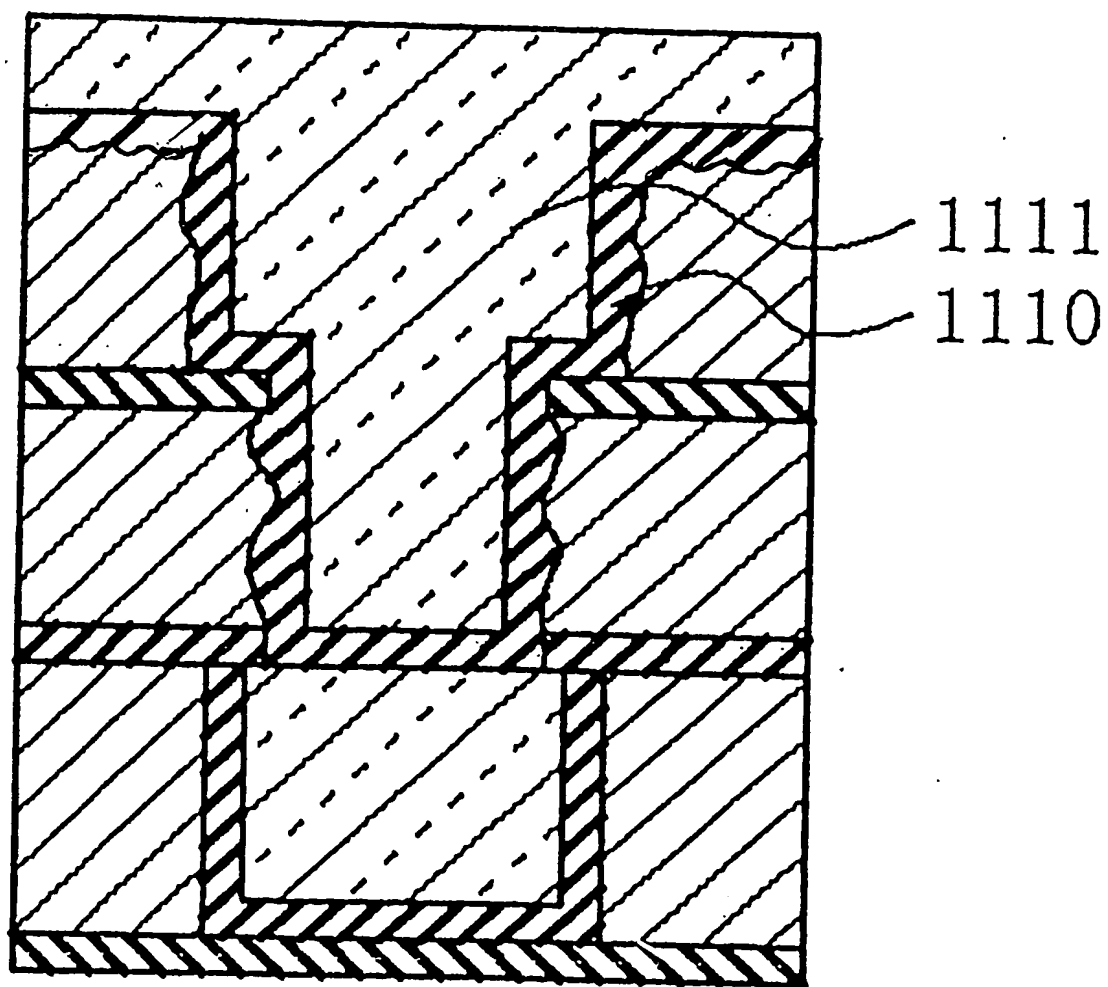


図 1 2 D

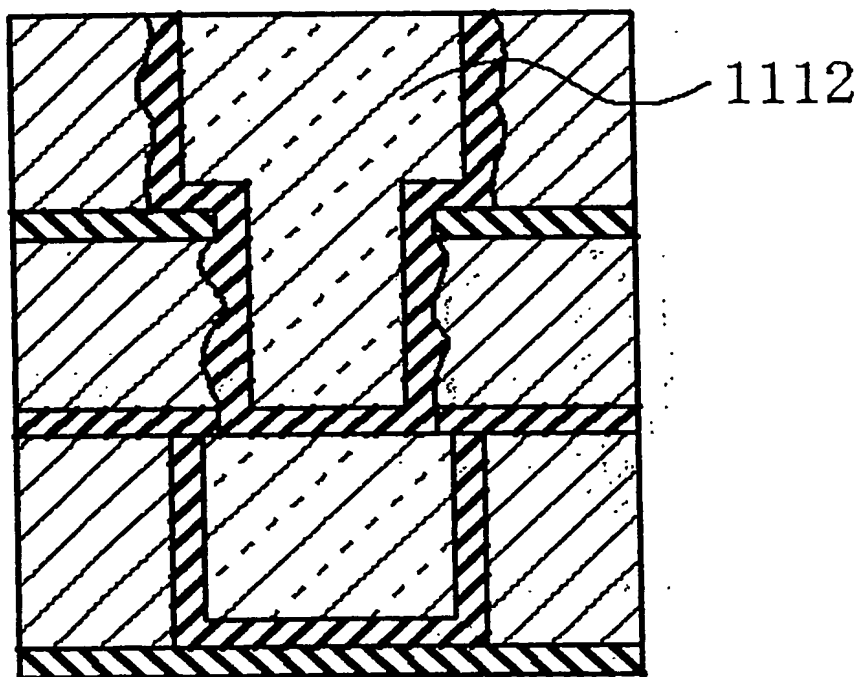




図 1 3

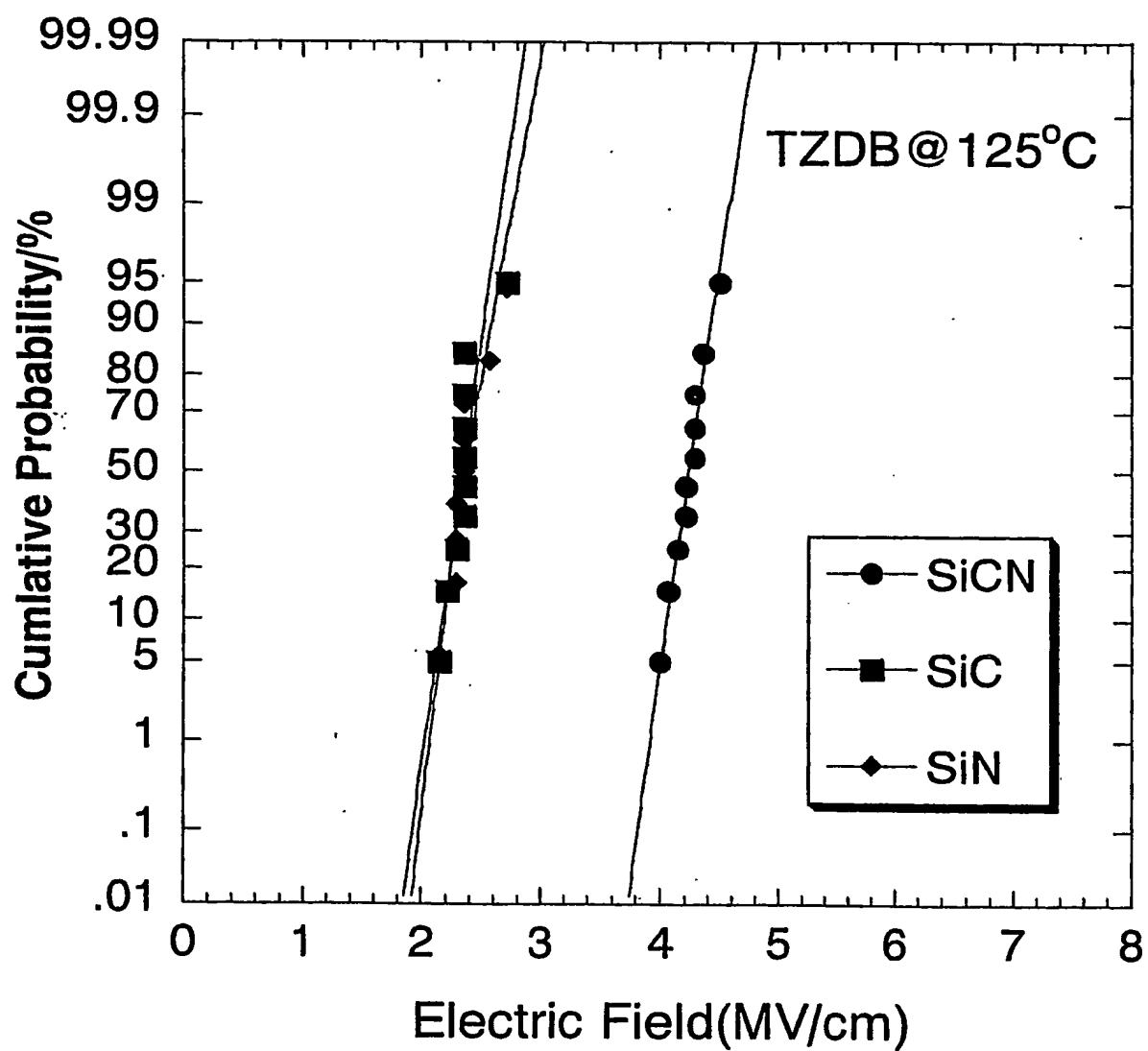
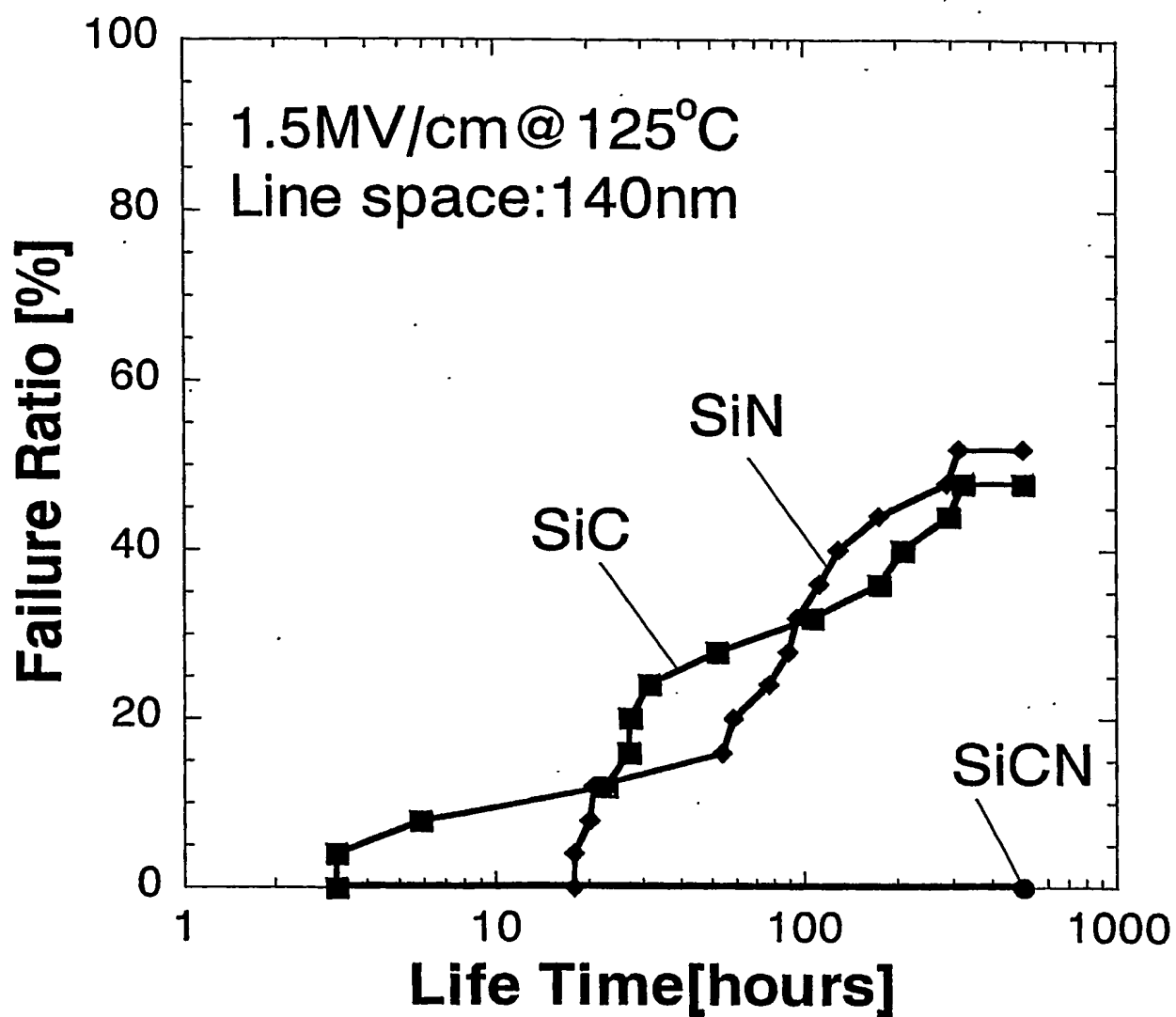


図 1 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007791

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/768

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-183166 A (NEC Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
X Y	WO 2001/054190 A1 (ADVANCED MICRO DEVICES), 26 July, 2001 (26.07.01), Full text; all drawings & US 2001/0051420 A1 & JP 2003-520448 A	1-11, 16-18 12-15
X Y	WO 2002/058134 A1 (STMICROELECTRONICS S.A.), 25 July, 2002 (25.07.02), Full text; all drawings & US 2004/115910 A1 & EP 1352422 A1	1-11, 16-18, 21, 22 12-15, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2004 (10.08.04)Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007791

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-83870 A (Tokyo Electron Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Full text; all drawings (Family: none)	19, 20
Y	Tada. M. et al., 'Barrier-metal-free (BMF), Cu dual-damascene interconnects with Cu-epi- contacts buried in anti-diffusive, low-k organic film', 2001 Symposium on VLSI Tech nology, 12 June, 2001 (12.06.01), pages 13 to 14	12-15, 23
A	JP 2002-9078 A (ASM Microchemistry OY.), 11 January, 2002 (11.01.02), Full text; all drawings & US 2001/0054769 A1	1-23
A	US 2003/0001282 A1 (Herman Meynen), 02 January, 2003 (02.01.03), Full text; all drawings & WO 2003/005438 A2	1-23
A	JP 2000-294634 A (NEC Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text; all drawings & KR 2001-014693 A	1-23
E, A	JP 2004-200203 A (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc.), 15 July, 2004 (15.07.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
E, A	JP 2004-193326 A (Sony Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
P, A	JP 2003-347403 A (Fujitsu Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
P, A	Tada, M. et al., 'A 65nm-node Cu interconnect technology using porous SiOCH film (K=2.5) covered with ultra-thin, low-k pore seal (k=2.7)', International Electron Devices Meeting 2003 Technical Digest, 8-10, December, 2003, pages 35.2.1 to 35.2.4	1-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007791

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As stated on (extra sheet), there must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. This international application is considered to contain three inventions: the invention of claims [1, 2, 10-12, 16, 21-23]; the invention of claims [3-9, 13-15, 17, 18]; and the invention of claims [19, 20].  
(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007791

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Although a multilayer wiring structure formed in an insulating film on a substrate is common to claims 1-23, this technical feature cannot be a special technical feature since it is so well known that it is needless to mention a document.

Consequently, it is considered that there exists no special technical feature so linking a group of inventions recited in claims 1-23 as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions of claims 1-23 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of groups of invention recited in the claims of the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

Judging from the specific modes described in the independent claims, the claims of this international application are considered to define four inventions: the invention of claims [1-18]; the invention of claims [19, 20]; the invention of claims [21, 23]; and the invention of claim [22].

Claims [1-18] will be further examined in detail. The technical feature described in claim 1 cannot be a special technical feature so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept since it is disclosed in JP 2000-183166 A, the full text (NEC Corp.). Consequently, claims [1-18] contain four groups of inventions: the inventions of claims [1, 2]; the inventions of claims [3-9, 13-15, 17, 18]; the inventions of claims [10-12]; and the invention of claim [16].

Regarding the inventions of claims [1, 2], [10-12], [16], they are linked by an insulating barrier layer containing silicon and an organic matter.

Regarding the inventions of claims [1, 2], [21, 23], [22], they are linked as a multilayer wiring structure and its production method.

Consequently, this international application is considered to contain three inventions: the invention of claims [1, 2, 10-12, 16, 21-23]; the invention of claims [3-9, 13-15, 17, 18]; and the invention of claims [19, 20].

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/768

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-183166 A (日本電気株式会社) 2000.06.30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3
X	WO 2001/054190 A1 (ADVANCED MICRO DEVICES) 2001.07.26, 全文, 全図 & US 2001/0051420 A1 & JP 2003-520448 A	1-11, 16-18
Y		12-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松嶋 秀忠

4 L

3 2 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2002/058134 A1 (STMICROELECTRONICS SA) 2002. 07. 25, 全文, 全図 & US 2004/115910 A1 & EP 1352422 A1	1-11, 16-18, 21, 22
Y		12-15, 23
X	JP 2002-83870 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 03. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	19, 20
Y	Tada, M et al. 'Barrier-metal-free (BMF), Cu dual-damascene interconnects with Cu-epi-contacts buried in anti-diffusive, low-k organic film' 2001 Symposium on VLSI Technology, 2001. 06.12, pp.13-14	12-15, 23
A	JP 2002-9078 A (エイエスエム マイクロケミストリ オーワイ) 2002. 01. 11, 全文, 全図 & US 2001/0054769 A1	1-23
A	US 2003/0001282 A1 (Herman Meynen) 2003. 01. 02, 全文, 全図 & WO 2003/005438 A2	1-23
A	JP 2000-294634 A (日本電気株式会社) 2000. 10. 20, 全文, 全図 & KR 2001-014693 A	1-23
EA	JP 2004-200203 A (株式会社半導体先端テクノロジーズ) 2004. 07. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-23
EA	JP 2004-193326 A (ソニー株式会社) 2004. 07. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-23
PA	JP 2003-347403 A (富士通株式会社) 2003. 12. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-23
PA	Tada, M. et al. 'A 65nm-node Cu interconnect technology using porous SiOCH film(K=2.5) covered with ultra-thin, low-k pore seal(k=2.7)' International Electron Devices Meeting 2003 Technical Digest, 8-10, December 2003, pp.35.2.1-35.2.4	1-23



## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ) に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、[1、2、10～12、16、21～23]、[3～9、13～15、17、18]、[19、20]という、3個の発明が記載されているものと認める。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## (第Ⅲ欄の続き)

請求の範囲1～23は、基板上の絶縁膜に形成された多層配線構造に関するという事項で共通するが、当該事項は文献を挙げるまでもなく周知であるから、この事項は特別な技術的特徴であるとはいえない。

そうすると、請求の範囲1～23に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのために、請求の範囲1～23に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、[1～18]、[19、20]、[21、23]、[22]とに区分される4個の発明が記載されていると認める。

請求の範囲[1～18]について詳細に検討する。請求の範囲1に記載されている事項は、JP2000-183166 A、全文（日本電気株式会社）に記載されているため、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための特別な技術的事項とはなり得ない。したがって、請求の範囲[1～18]には、[1、2]、[3～9、13～15、17、18]、[10～12]、[16]に区分される4個の発明が記載されているものと認める。

そして、請求の範囲[1、2]、[10～12]、[16]に記載された発明について検討すると、これらはシリコンおよび有機物を含む絶縁性バリア層に関するという点で、連関するものと認める。

次に、請求の範囲[1、2]、[21、23]、[22]に記載された発明について検討すると、これらは多層配線の配線構造とその製造方法として、連関するものと認める。

したがって、この国際出願の請求の範囲には、[1、2、10～12、16、21～23]、[3～9、13～15、17、18]、[19、20]という、3個の発明が記載されているものと認める。